

平成29年度 修士論文

$\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3(x=0.7)$ 単結晶育成とイオン伝導に関する研究

指導教員 古澤 伸一 准教授

群馬大学大学院理工学府 理工学専攻  
電子情報・数理教育プログラム

佐々木 智規

# 目次

第 1 章	序論	1
第 1 節	本研究の背景	1
第 2 節	リチウムシリケート系イオン導電体 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ に関する研究の現状と本研究の目的	2
第 3 節	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ および $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ の結晶構造	4
第 2 章	固体内のイオン伝導	7
第 1 節	固体内のイオン拡散機構	7
第 2 節	一次元周期ポテンシャルにおけるイオン伝導	8
第 3 節	Debye の緩和式	11
第 4 節	イオン導電体の等価回路	13
第 5 節	界面を考慮に入れた等価回路	14
第 3 章	$\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x=0.7$ ) 単結晶の育成	16
第 1 節	固相反応法による $\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x=0.7$ ) 単結晶の育成	16
第 2 節	$\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x=0.7$ ) 単結晶育成時の温度プログラム	17
第 3 節	$\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x=0.7$ ) 単結晶の育成結果	18
第 4 章	粉末 X 線回折	19
第 1 節	X 線回折	19
第 2 節	$\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x=0.7$ ) の多結晶における粉末 X 線回折	20
第 3 節	$\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x=0.7$ ) 単結晶における結晶軸同定	24
第 5 章	ラウエ写真法による結晶の評価及び EPMA による組成分析	25
第 1 節	ラウエ写真の撮影条件	25
第 2 節	$\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x=0.7$ ) 単結晶のラウエ写真	26
第 3 節	$\text{LGSO}(x=0.7)$ 単結晶の EPMA による組成分析	27
第 6 章	$\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x=0.7$ ) 単結晶における電気伝導測定	28
第 1 節	真空蒸着法による電極の取り付け	28
第 2 節	インピーダンス測定の原理と方法	29
第 3 節	$\text{LGSO}(x=0.7)$ 単結晶におけるインピーダンス	33
第 4 節	$\text{LGSO}(x=0.7)$ 単結晶の電気伝導率と活性化エネルギー	37
第 5 節	Jump relaxation model による低周波数領域の解析	39
第 6 節	$\text{LGSO}(x=0.7)$ 単結晶における電気伝導度の周波数依存性	41
第 7 節	$\text{LGSO}(x=0.7)$ 単結晶における Master curve による解析	43
第 7 章	総括	46
	参考文献	47
	謝辞	48

## 第1章 序論

### 第1節 本研究の背景

1991年にリチウムイオン電池が実用化されて以来、リチウムイオン電池市場は急激に拡大し、現在スマートフォンやノートパソコンなどに用いられる小型電池から電気自動車用の大型電池まで幅広く多くの製品に使われるようになった。

リチウムイオン電池は 201 Wh/kg 以上という高いエネルギー密度を持つことから、電池の小型化軽量化が図れ、また、サイクル寿命が長いという特徴をもっている。一方、リチウムイオン電池は液漏れや発火による事故が発生しており、その危険性が問題視されている。

このような背景から、「究極の電池」とよばれている全固体リチウムイオン電池の実用化が望まれ、トヨタ自動車では 2010 年から実用化に向けた研究が行われるなど多くの研究が勢力的に行われている。<sup>[1-3]</sup>

全固体リチウムイオン電池は、電解質として固体であるリチウムイオン導電体を用いるため、電池を全て固体で構成することができる。また、全て固体化することにより、機械的強度や化学的安定性に優れ、長寿命で成形性の良い電池が実現可能であり、次世代電池として期待されている。

一方、無機酸化物系リチウムイオン導電体は、高い化学的安定性と機械的強度を有するものが多いことから、薄膜電池や全固体リチウムイオン電池への応用が期待されている。しかし、電池の性能は電池を構成する材料の物性に大きく左右されるため、構成材料の物性研究が非常に重要である。そのため、これらのデバイス実用化のためには無機酸化物系リチウムイオン導電体中のイオン伝導メカニズムの解明を中心とした基礎物性研究が必要不可欠である。

また、使用する材料には非毒性で環境負荷が少なく安価であり、製造が容易であることが求められる。さらに「レアアース」問題が懸念されているなか、レアアースを含まない材料の物性研究も重要で、地球上に多く存在する元素の一つである Si などを用いた化合物を使用することで安価かつ安定して供給することができる。当研究室では、シリコン酸化物をベースとした化合物が有望であると考えている。

このような立場から我々はリチウムシリケート系グループの無機酸化物系リチウムイオン導電体の単結晶や薄膜におけるイオン伝導メカニズムの研究を行っている。

## 第 2 節 リチウムシリケート系イオン導電体 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ に関する研究の現状と本研究の目的

これまで、当研究室では白井と鈴木によりリチウムメタシリケート ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) 単結晶を熔融法により作製し、そのイオン伝導の結晶軸異方性を調べ、その  $c$ -軸方向に高いイオン伝導性を示すことを確認している。

また、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  をはじめとするリチウムイオン導電体のイオン伝導メカニズムを解明するためには、伝導リチウムイオン間の相互作用や伝導リチウムイオンと結晶のフレームワーク間の相互作用について解明する必要がある。

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$  における伝導リチウムイオンとフレームワーク間の相互作用を調べる方法としては、フレームワークイオンを別種のイオンで置換してフレームワーク構造に変調を起こさせ、そのイオン伝導の影響を調べる方法等がある。しかしながら、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の結晶構造については H. Viillenklee と A. Wittmann による研究で報告されているものの、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  のフレームワークを変調させたイオン伝導についての研究は、当研究室以外では行われていない。<sup>[5]</sup>

そこで当研究室では、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  における伝導リチウムイオンとフレームワーク間の相互作用を調べるため、フレームワークを構築している  $\text{SiO}_4$  四面体の Si イオンを別種のイオンで置換することを考えた。Si イオンが Ge や Sn などの同族元素に置き換わることでフレームワークに局所的な構造変調が引き起こされると考えられる。その結果、interstitial site のサイズや bottleneck のサイズが変化し、イオン伝導に影響すると考え、その構造とイオン伝導を同時に議論することでフレームワーク構造とイオン伝導の関係に関する知見が得られるのではないかと考えた。

一方、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  と同じ結晶構造を示す物質として  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  が挙げられる。 $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  において Ge イオンは  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  の Si イオンと同じサイトを占有しており、そのフレームワークは後述されている  $\text{GeO}_4$  四面体によって構築されている。また、原子半径の差が 4~13%以内であれば置換可能であり、Si イオンと Ge イオンの原子半径の差は約 11%であるため、Si イオンを Ge イオンで置換することによる構造変調が可能であると考えた。<sup>[4]</sup>

このような立場から当研究室では、これまで  $\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0.0\sim0.6$ ) 単結晶を育成し、そのイオン伝導について調べてきた。Fig.1-1 はこれまでに得られた LGSO 単結晶の  $c$  軸方向における電気伝導率を示したものであり、 $x=0.7$  に関する知見が得られていない。そこで、 $\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0.7$ ) 単結晶の育成を行い、その結晶軸方向のイオン伝導について調べる必要がある。

以上のことから本研究では、以下の項目を目的とした。

(1)  $\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0.7$ ) 単結晶の育成。

(2) 作製した結晶のイオン伝導の結晶軸異方性を調べ、結晶構造の立場からイオン伝導メカニズムに関する知見を得る。

なお本論文では、 $\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$  を LGSO ( $x=0.0\sim 1.0$ ) と略記する。例えば、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (LGSO ( $x=0.0$ )) を LSO、 $\text{Li}_2\text{GeO}_3$  (LGSO ( $x=1.0$ )) を LGO とする。

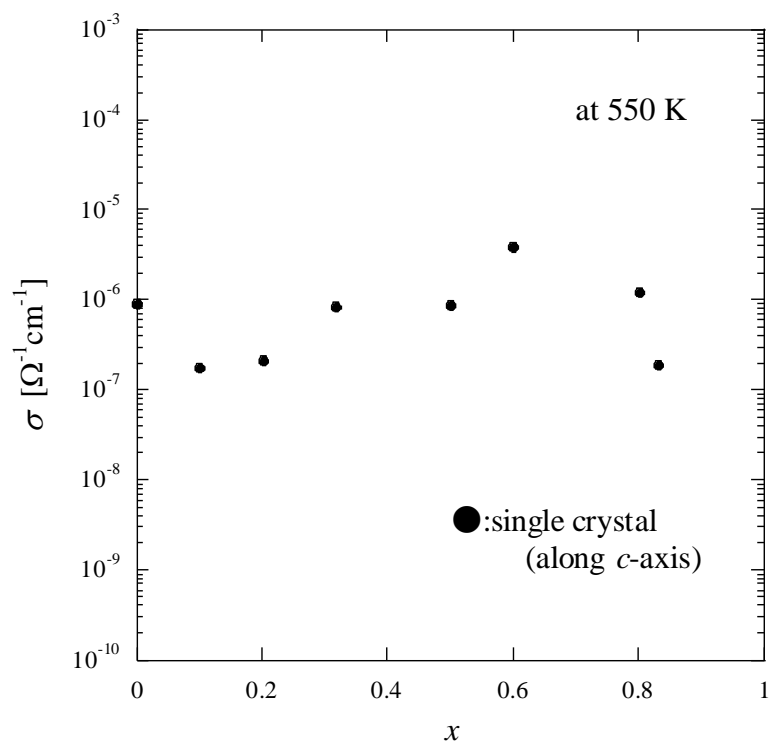


Fig.1-1 これまでに得られた LGSO 単結晶の *c* 軸方向における電気伝導率

### 第3節 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ および $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ の結晶構造

Fig.1-2 及び Fig.1-3 はそれぞれ LSO、LGO の結晶構造である。[6][7]

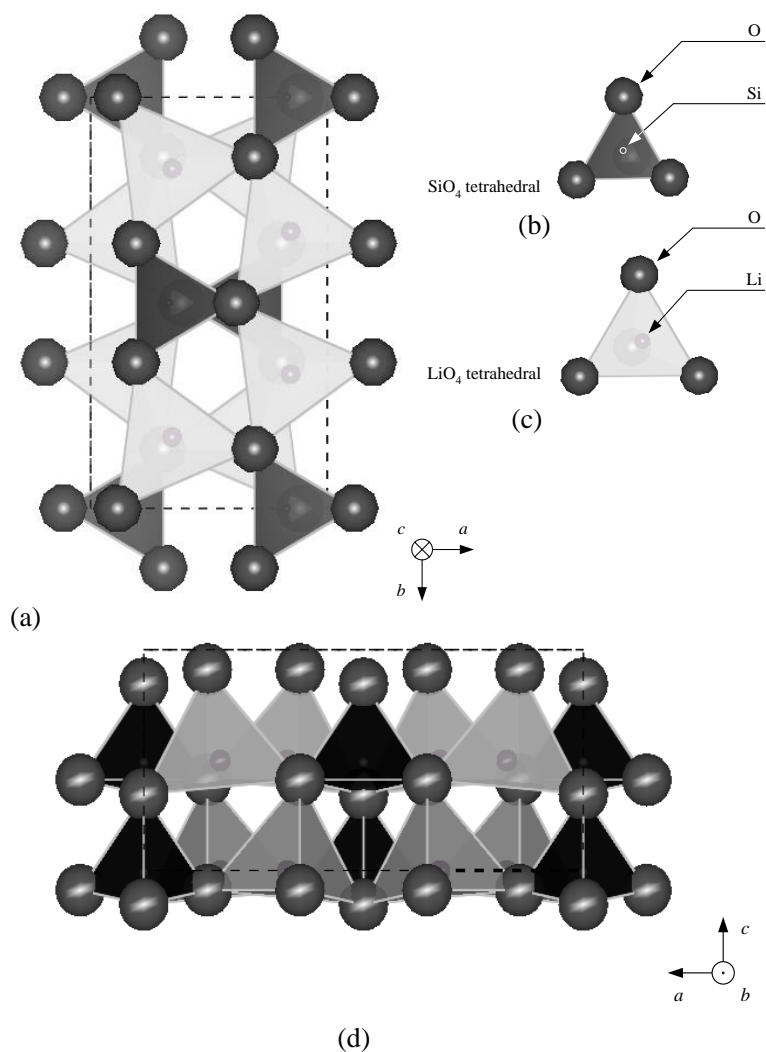


Fig.1-2 LSO の結晶構造

- (a) [0 0 1]方向からの投影図
- (b)  $\text{SiO}_4$ 四面体
- (c)  $\text{LiO}_4$ 四面体
- (d) [0 1 0]方向からの投影図

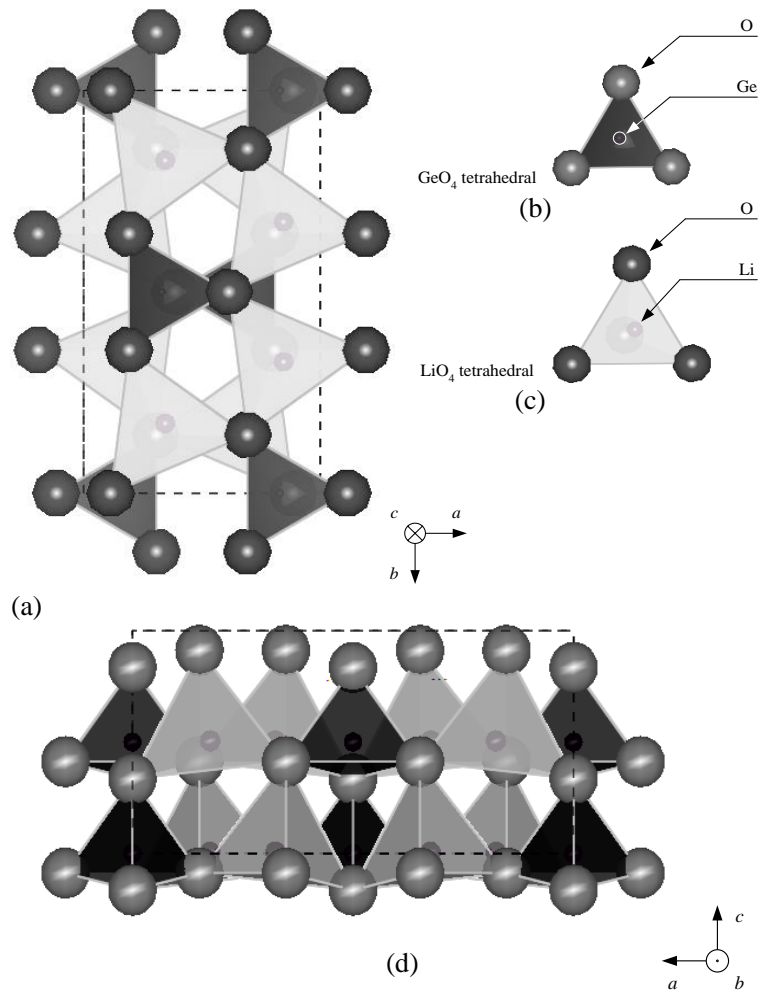


Fig.1-3 LGO の結晶構造

(a) [0 0 1]方向からの投影図

(b)  $\text{GeO}_4$ 四面体

(c)  $\text{LiO}_4$ 四面体

(d) [0 1 0]方向からの投影図

Table. 1-1 LSO と LGO の結晶構造パラメータ

	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	$\text{Li}_2\text{GeO}_3$
結晶系	Orthorhombic	
空間群	$Cmc2_1$	
格子定数	$a=9.392 \text{ \AA}$	$a=9.63 \text{ \AA}$
	$b=5.397 \text{ \AA}$	$b=5.46 \text{ \AA}$
	$c=4.660 \text{ \AA}$	$c=4.85 \text{ \AA}$

Fig.1-2、Fig.1-3 に示されているように LSO または LGO の結晶構造は、それぞれ  $\text{SiO}_4$  四面体と  $\text{LiO}_4$  四面体の連鎖および  $\text{GeO}_4$  四面体と  $\text{LiO}_4$  四面体の連鎖によって構築されている。Table. 1-1 より、これら 2 つの物質はどちらも斜方晶系で、空間群は  $Cmc2_1$  とどちらも同じである。LSO と LGO の格子定数の差は 0.4~4% しかなく、その結晶構造はほぼ同じである。

また、Li イオンの伝導は Fig.1-4 に示したような 3 つの酸素で囲まれたボトルネックを通り Fig.1-5 に示したような interstitial site を介して移動すると考えている。なお Fig.1-4 に関しては、一般的に Li イオンの伝導は 4 つの酸素で囲まれたボトルネックを通る。

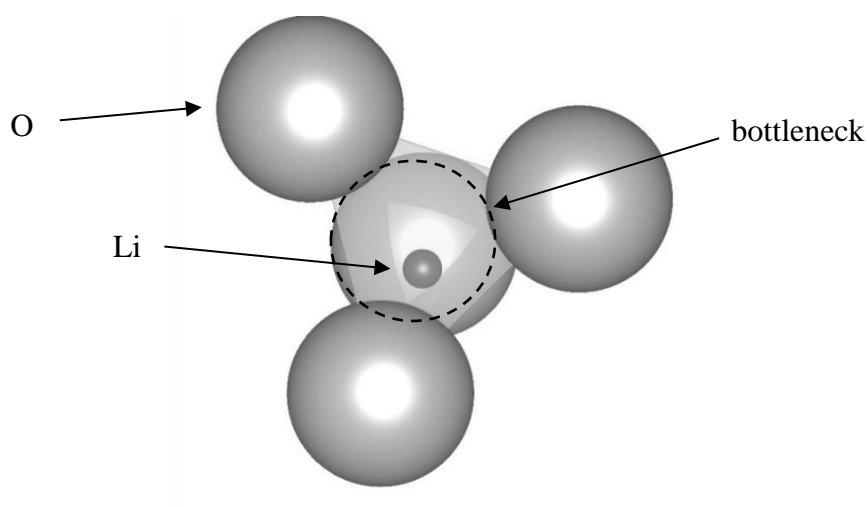


Fig. 1-4  $\text{LiO}_4$  四面体の bottleneck

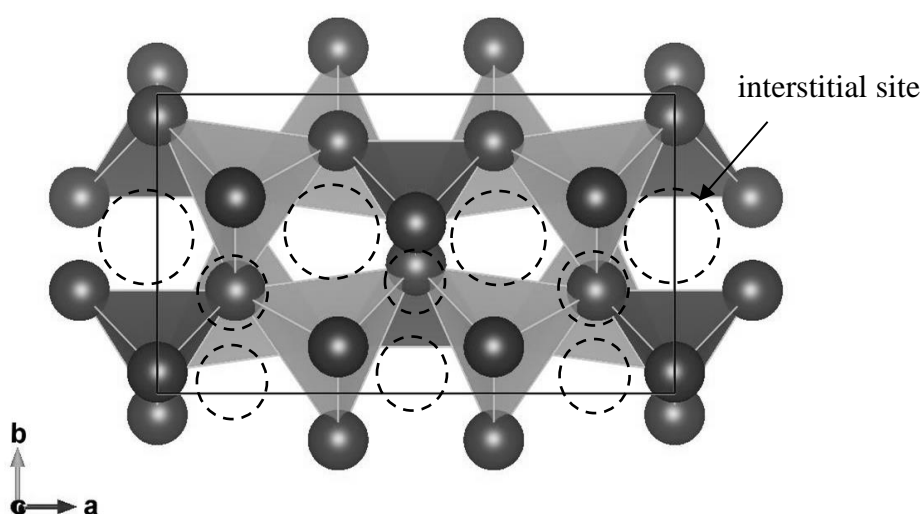


Fig. 1-5 LSO の interstitial site



## 第2章 固体内のイオン伝導

### 第1節 固体内のイオン拡散機構

(古澤先生ノートから抜粋)

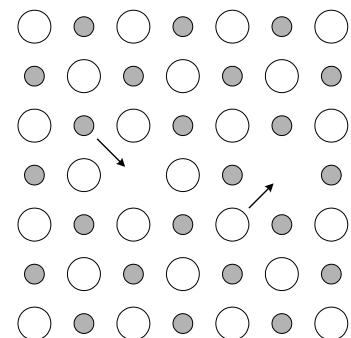
本節では固体内のイオン拡散機構の一般論について述べる。

イオン伝導はブラウン運動をしているイオンに対して、外部電場が印加された結果、全体として電場の方向にイオンの移動が起こる現象である。ブラウン運動の結果、濃度の平均化の起こる現象が拡散であり、したがってイオン伝導は拡散と密接な関係がある。そこで、結晶内の拡散について簡単に述べておく。

結晶内の拡散は点欠陥を介して行われる。イオンの拡散機構（メカニズム）については、様々な機構が考えられるが、実在の結晶では次の3つが特に重要である。

#### (a) 空孔拡散機構

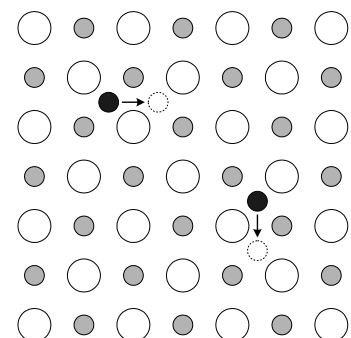
空孔がイオンと位置を交換しながらブラウン運動することにより、結果的にはイオンの拡散運動が引き起こされる機構。



(a) 空孔拡散

#### (b) 格子間拡散機構

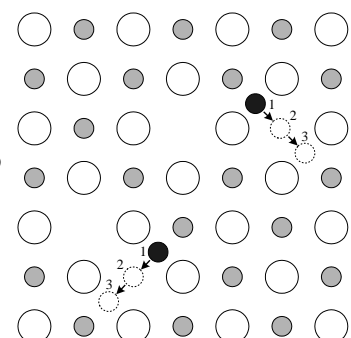
格子間原子が隣の格子間位置（interstitial site）に移動する機構。格子間を移動するため原子の配列は変わらないが、移動するイオンが大きくなると起こりにくくなる。



(b) 格子間拡散

#### (c) 準格子間拡散機構

高温において、格子間原子（図中 原子1）が隣接する格子原子（図中 原子2）に衝突し、衝突した原子1が格子点に入り、追い出された原子2が格子間原子3になる機構。



(c) 準格子間拡散

## 第2節 一次元周期ポテンシャルにおけるイオン伝導

イオン導電体のイオン伝導は、主に熱活性型のイオン伝導として扱うことが出来る。Fig.2-2-1 のように高さ $\Delta$ で定義されるポテンシャル障壁(位置エネルギー) $U(x)$ が、イオン伝導経路上に周期 $a$ で存在する一次元周期ポテンシャル中のイオン伝導を考える。今、伝導イオンが位置エネルギー極小の位置で周波数 $\Gamma_0$ で熱振動していると仮定する。このイオンは、熱的に活性化されることで、ある確率 $P$ で障壁 $\Delta$ を飛び越えて(hopping)、隣接した極小点に移る。

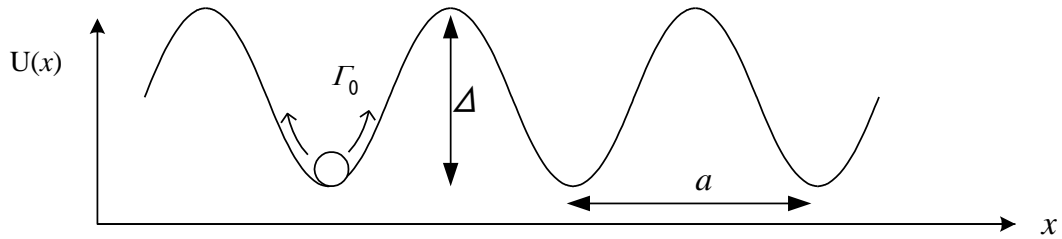


Fig.2-2-1 イオン伝導に対する一次元周期ポテンシャル

熱統計力学によれば、温度 $T$ においてイオンが1回の試行で障壁 $\Delta$ を飛び越す確率 $P$ は、

$$P = \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right) \quad \dots \dots \dots (2-1)$$

である。ここで、 $k_B$ はボルツマン定数である。

イオンの熱振動が hopping の試行に相当すると仮定すれば、イオンは1秒間に $\Gamma_0$ 回試行する(試行周波数: attempt frequency)ので、単位時間当たりの hopping 回数 $\Gamma$ [s<sup>-1</sup>](hopping rate)は、(2-1)式に $\Gamma_0$ を掛けて、

$$\Gamma = \Gamma_0 P = \Gamma_0 \exp\left(\frac{-\Delta}{k_B T}\right) \quad \dots \dots \dots (2-2)$$

で与えられる。

次に、イオン導電体に外部電場が印加された場合を考える。イオンの受けるポテンシャルは周期ポテンシャル $U(x)$ と静電ポテンシャル $\phi(x)$ の和であるから、

$$U'(x) = U(x) + Ze\phi(x) = U(x) - Ex + k \quad (k \text{ は定数}) \quad \dots \dots \dots (2-3)$$

となり、Fig2-2-2 の様に障壁の高さが変化し、電場 $E$ 方向に hopping し易くなる。この時 $+x$ 方向への実質的な hopping 回数 $\Gamma_{+x}$ は(2-2)式より

$$\Gamma_{+x} = \Gamma_0 \left[ \exp\left\{\frac{-(\Delta - ZeaE/2)}{k_B T}\right\} - \exp\left\{\frac{-(\Delta + ZeaE/2)}{k_B T}\right\} \right] \quad \dots \dots \dots (2-4)$$

となる。

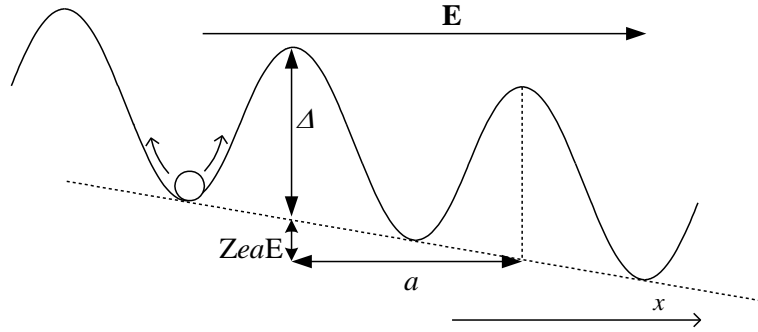


Fig.2-2-2 外部電場を印加した時のイオン伝導に対する一次元周期ポテンシャル

1 個のイオンの平均速度  $\bar{v}$  は、(2-4)式の hopping rate  $\Gamma_{+x}$  に跳躍距離  $a$  をかけて、

$$\begin{aligned}
 &= \Gamma_{+x} a \\
 \bar{v} &= \Gamma_0 a \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \left\{ \exp\left(\frac{ZeaE}{2k_B T}\right) - \exp\left(-\frac{ZeaE}{2k_B T}\right) \right\} \quad \dots \dots \dots (2-5) \\
 &= \Gamma_0 a \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \left\{ 2 \sinh\left(\frac{ZeaE}{2k_B T}\right) \right\}
 \end{aligned}$$

となる。一般に  $Ea \ll k_B T$  が成り立つので<sup>(注)</sup>、

$$\sinh\left(\frac{ZeaE}{2k_B T}\right) \approx \frac{ZeaE}{2k_B T} \quad \dots \dots \dots (2-6)$$

と近似できる。従って、(2-5)式は、

$$\bar{v} \approx \frac{\Gamma_0 Zea^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad \dots \dots \dots (2-7)$$

となる。

単位体積あたりに電荷  $Ze$  のイオンが  $N$  個存在すると仮定すると電流密度  $i$  は、

$$i = NZe\bar{v} = N \frac{\Gamma_0 a^2 (Ze)^2}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) E \quad \dots \dots \dots (2-8)$$

となる。

オームの法則より伝導度  $\sigma$  , 電場  $E$  , 電流密度  $i$  には、

$$i = \sigma E \quad \dots \dots \dots (2-9)$$

の関係式があるため、(2-8)式と(2-9)式を比較することにより、

$$\sigma = \frac{N(Ze)^2 a^2}{k_B T} \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad \dots \dots \dots (2-10)$$

が得られる。

この(2-10)式を Nernst-Einstein の関係式という。

(2-10)式の両辺に  $T$  をかけて、対数をとれば

$$\log(\sigma T) = \log\left\{\frac{N(Ze)^2 a^2}{k_B}\right\} - \left(\frac{\Delta}{k_B}\right) \frac{1}{T} \log e \quad \dots \dots \dots (2-11)$$

が得られる。(2-11)式は、縦軸を  $\log(\sigma T)$ 、横軸を  $1/T$  としたアレニウスプロットをとれば、Fig.2-2-3 のように傾き  $= -(\Delta/k_B) \log e$  の直線になりその傾きから活性化エネルギーが、また  $1/T=0$  における縦軸の切片から前置因子(prefactor)

$\sigma_0 = \left\{ \frac{N(Ze)^2 a^2}{k_B} \Gamma_0 \cdot f \right\}$  が議論できることを示している。

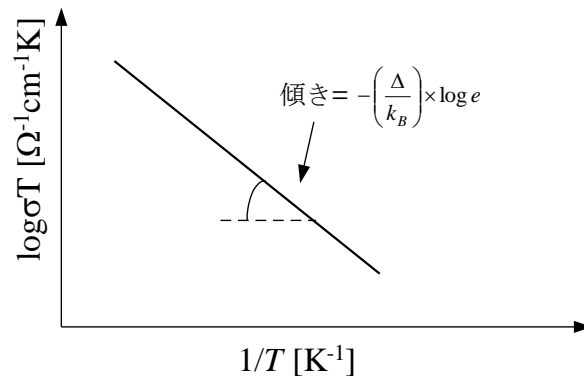


Fig.2-2-3 イオン伝導度の温度依存性のアレニウスプロット

【注】  $ZeaE$  と  $k_B T$  の大きさの比較をすると、伝導イオンの価数  $Z$  は、多くの場合 1~2 程度であり、跳躍距離  $a$  は数 Å 程度 ( $a \approx 0.1 \sim 1 \text{ nm} = 10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ m}$ ) である。そこで  $Z$  と  $a$  を大きく見積もって  $Z=2$ 、 $a=1 \text{ nm}$  とする。今、イオン導電体に  $1 \text{ mm}$  あたり  $100 \text{ V}$  の電圧を加えたとする。すなわち  $E=10^2 \text{ Vmm}^{-1}$  である。(誘電体に  $1 \text{ mm}$  あたり数百  $\text{V}$  の電圧を印加すると絶縁破壊する場合があるので、この電場は決して小さくないことに注意。) 従って、 $ZeaE$  の値は大きく見積もったとしても、 $ZeaE=2 \times 1.602 \times 10^{-19} [\text{C}] \times 10^{-10} [\text{m}] \times 10^5 [\text{Vm}^{-1}] = 3.204 \times 10^{-24} [\text{J}]$  程度である。

イオン伝導体の温度  $T$  を  $100 \text{ K}$  として  $k_B T$  を小さく見積もってみると、

$$k_B T = 8.61735 \times 10^{-5} [\text{eVK}^{-1}] \times 10^2 [\text{K}] = 8.61735 \times 10^{-3} [\text{eV}]$$

ここで、 $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} [\text{J}]$  であるから、 $k_B T = 1.38 \times 10^{-21} [\text{J}]$  となる。

従って  $ZeaE:k_B T \approx 10^{-3}:1$  となり、 $ZeaE \ll k_B T$  が成り立つ。

### 第3節 Debye の緩和式

緩和型の電気伝導を考察する場合、イオン伝導体の多くはデバイの経験則を用いて議論することができる。即ち、複素インピーダンスに対する Debye の経験則は、

$$\hat{Z}(\omega) = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{\beta}} \quad \dots \dots \dots (2-12)$$

で与えられる。ここで、 $\tau$  はイオン伝導の緩和時間、 $\beta$  は緩和時間の分布の大きさ、 $Z_0$  は直流抵抗率、 $Z_{\infty}$  は周波数無限大の時の抵抗率に対応する。

緩和時間  $\tau$  の物理的意味は、任意の hopping の後、次に hopping するまでの時間に相当する。

また、

$$(i\omega\tau)^{\beta} = (\omega\tau)^{\beta} \left( \cos \frac{\pi}{2} + i \sin \frac{\pi}{2} \right)^{\beta} = (\omega\tau)^{\beta} \left( \cos \frac{\pi}{2} \beta + i \sin \frac{\pi}{2} \beta \right) \quad \dots \dots \dots (2-13)$$

が成り立つので、(2-13)式を(2-12)式に代入し、インピーダンスの実部  $Z'(\omega)$ 、虚部  $Z''(\omega)$  を分離すると、

$$\text{Re } \hat{Z} = Z'(\omega) = Z_{\infty} + \frac{(Z_0 - Z_{\infty}) \left[ 1 + (\omega\tau)^{\beta} \cos \frac{\pi}{2} \beta \right]}{\left[ 1 + (\omega\tau)^{\beta} \cos \frac{\pi}{2} \beta \right]^2 + \left[ (\omega\tau)^{\beta} \sin \frac{\pi}{2} \beta \right]^2} \quad \dots \dots \dots (2-14)$$

$$\text{Im } \hat{Z} = Z''(\omega) = - \frac{(Z_0 - Z_{\infty}) (\omega\tau)^{\beta} \sin \frac{\pi}{2} \beta}{\left[ 1 + (\omega\tau)^{\beta} \cos \frac{\pi}{2} \beta \right]^2 + \left[ (\omega\tau)^{\beta} \sin \frac{\pi}{2} \beta \right]^2} \quad \dots \dots \dots (2-15)$$

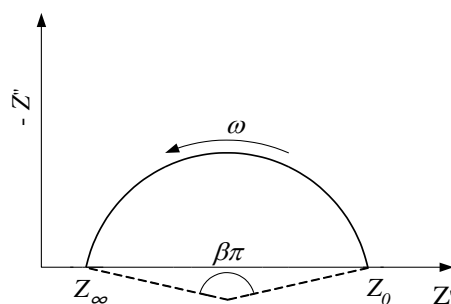
となる。

この  $Z(\omega)$ ,  $Z'(\omega)$  の値を周波数を変えて、 $Z'$  を横軸、 $-Z''$  を縦軸にプロットした、所謂 Cole-Cole plot の軌跡は、Fig.2-3-1(a) の様に円の中心が実軸の下に沈んだ円弧になる。円弧を描く中心が実軸上 ( $Z'$  軸上) にあれば Debye の単一緩和 ( $\beta=1$ ) であり、中心が実軸より下にあるときは  $\beta < 1$  であり、緩和時間は単一ではなく多数の緩和現象が存在すると判断される。

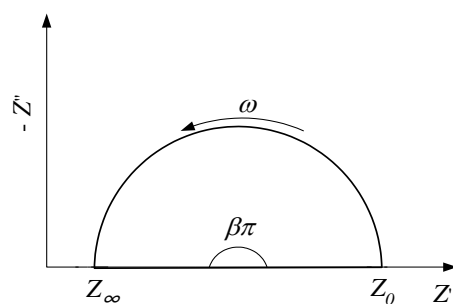
- 単一緩和のとき
- 多数の緩和時間が存在するとき

$$\beta=1$$

$$\beta<1$$



(a)複数の緩和が存在するとき



(b)単一緩和のとき

Fig.2-3-1 Debye 緩和に対する  $Z'$  vs  $-Z''$  plot

緩和時間に分布が見られる場合、Cole-Cole plot の軌跡は、Fig.2-3-1(b)の様に円の中心が実軸の下に沈んだ円弧になる。

従って、Fig.2-3-1 に示されている様にインピーダンスデータの Cole-Cole plot をとり、(2-12)式により最小二乗法で fitting すれば、実軸と交わる点が演繹でき、 $Z_0$ 、 $Z_\infty$ を見積もることが出来る。

## 第4節 イオン導電体の等価回路

本節では、イオン導電体を等価回路に用いた取扱いについて簡単に述べる。

イオン導電体の代表的な等価回路の1つは、Fig.2-4-1(a)に示すように、バルクの抵抗  $R_B$  とバルクの誘電率によって決まる  $C_B$  の並列回路で表される。この複素インピーダンスは、

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{R_B}{1 + i\omega R_B C_B} \quad \dots \dots \dots (2-16)$$

と表す事が出来る。これは(2-12)式の  $\beta=1$  の場合に対応する。これをインピーダンスの実部  $\text{Re } Z$  と虚部  $\text{Im } Z$  に分離すると、

$$\text{Re} Z(\omega) = Z'(\omega) = \frac{R_B}{1 + (\omega C_B R_B)^2} \quad \dots \dots \dots (2-17)$$

$$\text{Im} Z(\omega) = Z''(\omega) = -\frac{\omega C_B R_B^2}{1 + (\omega C_B R_B)^2} \quad \dots \dots \dots (2-18)$$

となり、複素インピーダンスの軌跡をとると、Fig.2-4-1(b)のように  $R_B/2$  を中心とする半径  $R_B/2$  の半円になり、円の直径が DC 成分の抵抗に相当する。

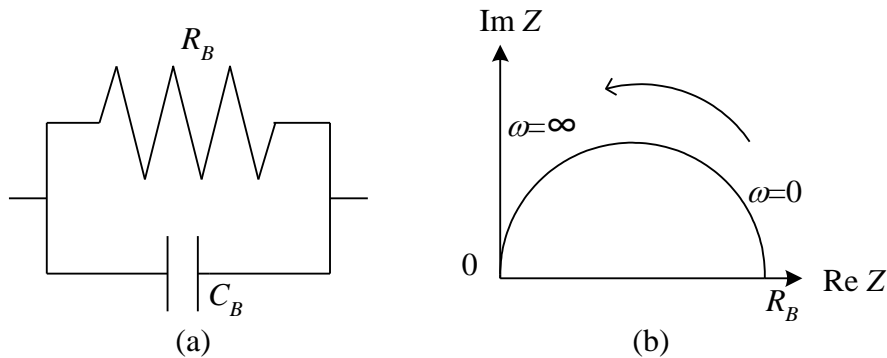


Fig.2-4-1 (a)イオン導電体の等価回路と  
(b)イオン導電体の Cole-Cole plot

## 第5節 界面を考慮に入れた等価回路

一方、粒界や電極部分などの界面の影響を含む場合の等価回路は、Fig.2-5-1(a)で与えられる。ただし、この等価回路はあくまで一例であり、イオン導電体をどのようなモデルで取り扱うかに大きく依存することに注意する。Fig.2-5-1(a)の等価回路について複素インピーダンスを求めると、 $R_e$  を界面の電気抵抗、 $C_e$  を界面の電気容量として、

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{R_B}{1+i\omega C_B R_B} + \frac{R_e}{1+i\omega C_e R_e} \quad \dots \dots \dots (2-19)$$

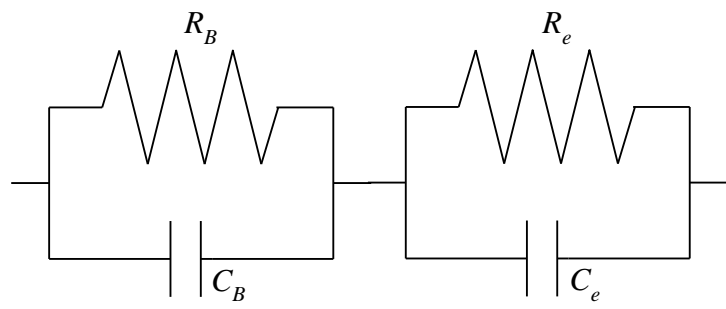
と表すことができる。ここで、通常  $R_B C_B \ll R_e C_e$  であり、それぞれの時定数  $R_B C_B$  と  $R_e C_e$  は1桁以上異なる。この相違は、主に各々の要素に対する  $C$  の違いが要因である。この時、低周波領域では  $\omega \approx 1/R_e C_e$  であるため、バルクの容量  $C_B$  の寄与は無視できる。

したがって(2-19)式は、

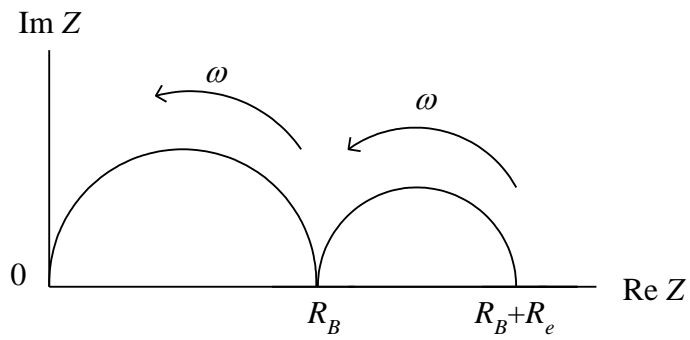
$$\hat{Z}(\omega) = R_B + \frac{R_e}{1+i\omega C_e R_e} \quad \dots \dots \dots (2-20)$$

となり、Fig.2-5-1 のような半円を描く。  
このようにして大きさが異なる時定数  $RC$  を持った等価回路が複数存在すると、Fig.2-5-1(b)に示すように半円が隣接しながら続いていく軌跡を描く。





(a)



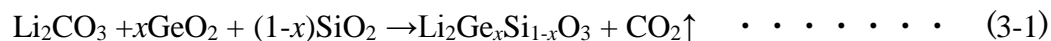
(b)

Fig.2-5-1 (a) 界面の影響を含んだ等価回路と  
(b) 界面の影響を含んだ Cole-Cole plot

### 第 3 章 LGSO( $x=0.7$ )単結晶の育成

#### 第 1 節 固相反応法による LGSO( $x=0.7$ )単結晶の育成

LGSO ( $x=0.7$ ) 単結晶は化学反応式



に従い合成し、以下の手順を行った。

- (1) Table 3-1 に示す試薬  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  をそれぞれ 1 : 0.7 : 0.3 の比でアルミナ乳鉢を使って混合した。
- (2) (1)の混合物を約 942 kgf/cm<sup>2</sup> でペレット状に加圧成型した。
- (3) (2)をシリコニット電気炉中で空气中 1150 °C を 6 時間保持し煅焼した。
- (4) (3)の煅焼体をアルミナ乳鉢中でエタノールを加えた湿式粉碎した。
- (5) (4)の粉末を約 942 kgf/cm<sup>2</sup> で加圧成型した。
- (6) (5)をシリコニット電気炉中で空气中 1150 °C を 6 時間保持し焼結した。
- (7) (6)を白金ボート上で熔融(1220 °C)後、冷却(−0.5 °C/h)し結晶を育成した。

Table 3-1 本研究で使用した試薬

試薬名	純度・等級	メーカー
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	99.0 %	和光純薬工業株式会社
$\text{GeO}_2$	99.999 %	フルウチ化学株式会社
$\text{SiO}_2$	試薬特級	和光純薬工業株式会社

また、単結晶の育成は後述する温度制御プログラムでおこなった。(第 3 章 第 2 節)

## 第2節 LGSO( $x=0.7$ )単結晶育成時の温度プログラム

Fig.3-2 は、LGSO( $x=0.7$ )単結晶育成に用いた温度プログラムパターンである。温度コントローラーは CHINO KP1000 を使用した。図には示していないが、常温(20 °C)より 100 °C/h で加熱し、シリコニット炉内の水分を飛ばすため 500 °C で 5 時間保持し、その後再び 100 °C/h で目標温度まで加熱した。また、冷却時は -100 °C/h で冷却した。

シリコニット電気炉内では温度勾配による影響を考慮しなければならない。したがって、正確な温度制御をするためには熱電対の先端と試料が可能な限り近づいていなければならない。そのため、適当な大きさの耐熱煉瓦を積み上げて、熱電対の先端と試料の距離が 5 mm 程度になるように調節をした。

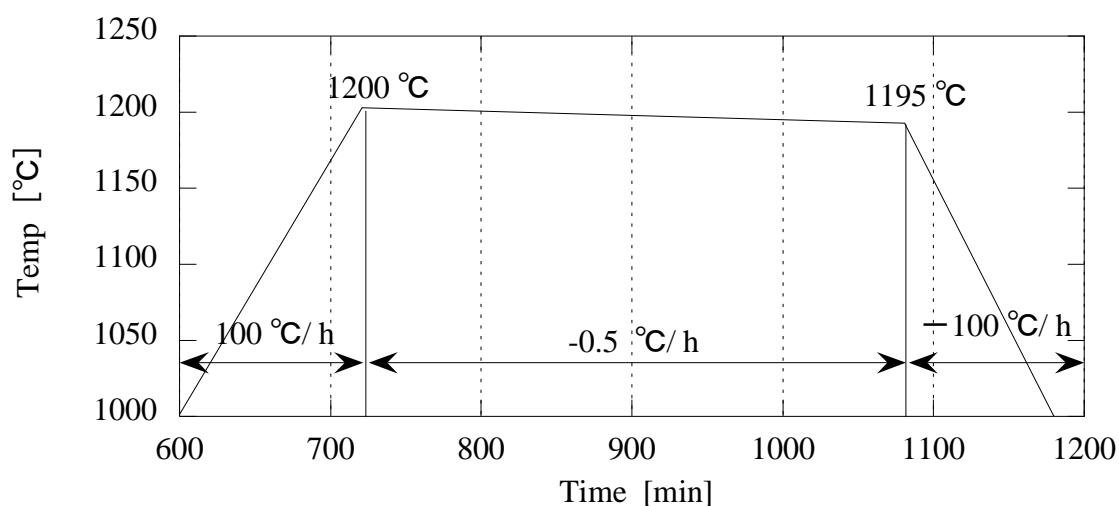


Fig.3-2 LGSO ( $x=0.7$ ) 単結晶育成のプログラムパターン

### 第3節 LGSO( $x=0.7$ )単結晶の育成結果

Fig. 3-3 は本研究で育成した LGSO ( $x=0.7$ ) 単結晶の一例である。無色透明な単結晶が得られ、なおかつ明確な結晶成長面が視認できた。

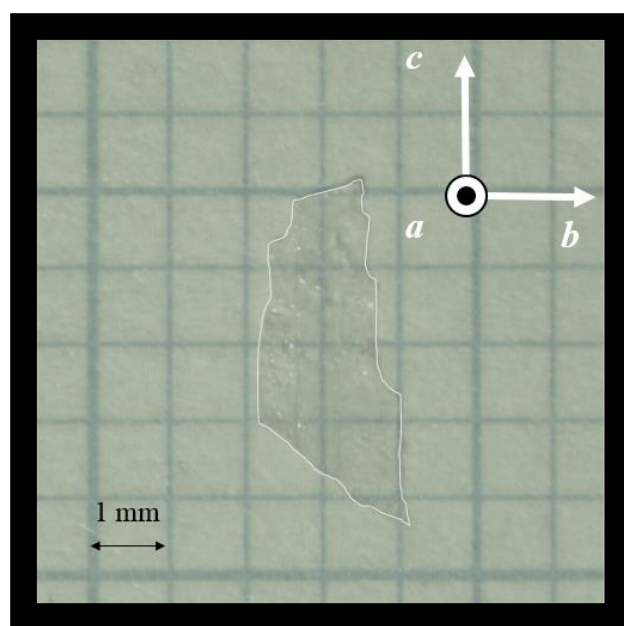


Fig. 3-3 本研究で育成した LGSO ( $x=0.7$ ) 単結晶

写真に示されているようにサイズ  $3\text{ mm} \times 0.3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  程度であり、無色透明の良質な結晶が得られた。また、これらの結晶は全て  $a$  軸の垂直方向（紙面手前方向）に強い劈開性を示すことがわかった。

# 第4章 粉末X線回折

## 第1節 X線回折

作製した結晶の評価と結晶軸の同定を行うため、粉末X線回折測定を行った。測定配置を Fig. 4-1 に、測定条件を Table 4-1 に示す。

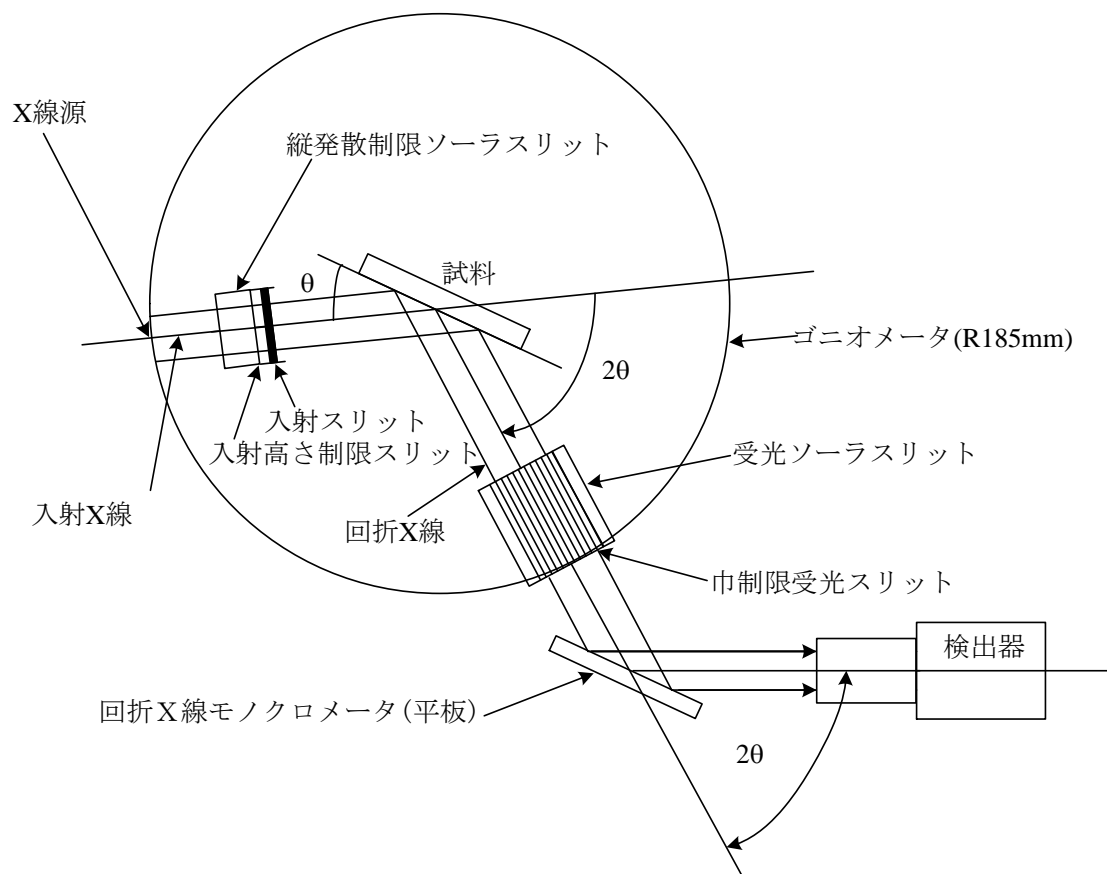


Fig. 4-1 X線回折測定配置

Table. 4-1 X線回折測定条件

装置	RIGAKU RINT2000
波長	CuK $\alpha$ ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ )
	$\theta 2\theta$ 測定
管電圧	40 kV
管電流	20 mA
走査軸	$\theta 2\theta$
測定範囲	$2\theta = 3 \sim 90^\circ$
サンプリング幅	0.010

## 第2節 LGSO( $x=0.7$ )の多結晶における粉末 X 線回折

育成した結晶の構造的評価を行うため、得られた多結晶全体を粉砕し、粉末 X 線回折法による測定をおこなった。

なお、LGSO は  $a$  軸方向に強い劈開性を持つことから粉末試料に配向が発生してしまう可能性があるため、粉末 X 線回折の試料準備として粉末試料をアセトンとセメダインを 1:1 で混合した液体とともにアルミナ乳鉢で混ぜ合わせ、乾燥させたものを再び粉砕したのちコロジオンを使用してサンプルホルダーに固めた。

Fig. 4-2(a) は LGSO ( $x=0.7$ ) の XRD パターン、Fig.4-2(b) は LSO の PDF データである。

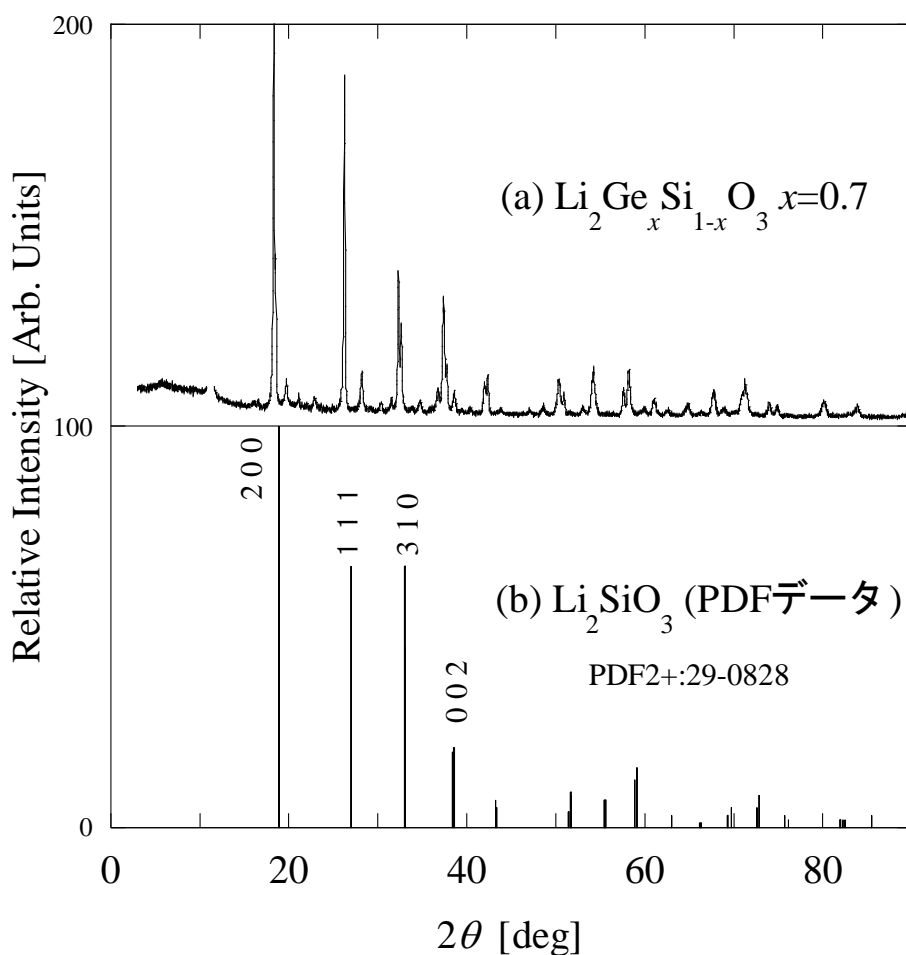


Fig. 4-2 (a) LGSO( $x=0.7$ )の XRD パターン  
(b) LSO の PDF データ

Fig. 4-2 (a),4-2(b)に示されているように試料の XRD パターンは LSO および LGO と極めて近いパターンであり、Lithium metasilicate と Lithium Germanate の PDF データ (Table 4-2、Table4-3) とよく一致したことから、作製した試料は LSO および LGO と同構造であることが分かった。

Table 4-2 Lithium metasilicate の PDF データ

29-0828					
Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>					
Lithium metasilicate					
Rad: CuKα <sub>1</sub>	Lambda: 1.540598		Filter: Mono.	d-sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer		I/Icor:		
Ref. Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 14 19 (1977)					
Sys: Orthorhombic		S.G.: <i>Cmc</i> 2 <sub>1</sub> (36)			
<i>a</i> : 9.3974(6)	<i>b</i> : 5.3975(6)	<i>c</i> : 4.6615(5)	A: 0.5744	C: 0.496	
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:	
Ref. Ibid.					
Dx: 2.527	Dm:	SS/FOM: F30=46(.011,62)			
Made by heating a 1:1 molar mixture of Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> and silica gel at 860 °C for 5 minutes, followed by grinding and reheating to 1200 °C for several minutes.					
Isostructural with Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> and Li <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> . Silver used as internal standard. PSC: oC24. To replace 15-519. Plus 8 reflections to 0.9337. Mwt: 89.97. Volume[CD]: 236.44.					
2θ	Intensity	h k l	2θ	Intensity	h k l
18.9065	100	0 2 0c	72.6681	5	6 0 2c
26.9891	65	1 1 1c	72.9023	8	3 3 2c
33.0523	65	3 1 0c	75.7699	3	7 1 1c
33.1531	45	2 0 0c	76.1199	2	2 4 1c
38.4048	19	3 1 1c	81.9517	2	0 8 0c
38.5932	20	0 0 2c	82.2666	2	6 2 2c
43.2325	7	2 2 1c	82.5153	2	4 2 3c
43.3632	5	1 1 2c	85.4808	3	4 4 1c
51.449	4	5 1 0c	91.3235	<1	8 2 0c
51.6992	9	3 1 2c	91.4435	<1	7 3 0c
51.7905	8	0 2 2c	92.0934	<1	0 2 4c
55.4298	7	4 2 1c	94.5228	1	8 0 2c

55.5792	7	1 3 1c	94.9508	1	1 5 1c
58.909	12	0 6 0c	95.0825	<1	4 0 4c
59.158	15	3 3 0c	97.4047	1	9 1 0c
62.9791	3	1 1 3c	97.9298	2	6 2 3c
66.2022	1	4 2 2c	98.2405	1	0 4 3c
66.3402	1	1 3 2c	100.582	1	9 1 1c
69.307	3	6 2 0c	100.9836	2	7 1 3c
69.7308	5	3 1 3c	-	-	-

Table 4-3 Lithium Germanate の PDF データ

29-0806

QM = i

Li<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub>

Lithium Germanium Oxide

Rad: CuKα1

Lambda: 1.54056

Filter: Ni

d-sp:

Cutoff:

Int: Diffractometer

I/Icor:

Ref. Ladell, J., Pearlman, Philips Labs, Eindhoven, Netherlands., Private Communication

Sys: Orthorhombic

S.G.: Cmc2<sub>1</sub> (36)

a: 9.637

b: 5.484

c: 4.844

A:

C:

α:

β:

γ:

Z: 4

mp: 1225

C

Ref. Ibid.

Dx: 3.489

Dm:

SS/FOM: F30=70(.010,44)

ea:

nwB: 1.686

ey:

Sign:

2V:

Ref. Ibid.

Calcined 800°C for 18 hours in Pt in air. The diffractometer was used with theta compensating slit I~Is/d, where Is is the constant entrance slit. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + GeO<sub>2</sub> = Li<sub>2</sub>GeO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub>. Hardness = 3.5. C.D. Cell: a=5.484, b=9.637, c=4.844, a/b=0.5691, c/b=0.5026, S.G.=Ccm21(36). PSC: oC24. To replace 17-193. Mwt: 134.47. Volume[CD]: 256.00.

2θ	Intensity	h	k	l	2θ	Intensity	h	k	l
18.3916	45	0	2	0c	88.9972	2	7	3	0c
26.1884	100	1	1	1c	91.1035	6	2	2	4
32.2673	35	3	1	0c	91.2119	2	8	0	2c
32.6301	30	2	0	0c	91.539	3	8	2	1c
37.0882	40	0	0	2c	92.8759	1	1	5	1c



37.3439	40	3	1	1c	94.2605	8	9	1	0c
37.7179	20	2	2	0c	94.9716	4	0	4	3c
41.7036	20	2	0	2c	95.818	2	3	5	0c
42.2349	20	2	2	1c	96.9336	6	7	1	3c
49.9601	17	3	1	2c	97.1858	4	9	1	1c
50.225	16	0	2	2c	97.9524	6	2	4	3c
50.3734	5	4	2	0c	98.2112	5	6	4	1c
50.7938	11	1	3	0c	98.734	2	3	5	1c
54.0581	25	4	2	1c	100.2082	7	1	3	4c
54.4403	4	1	3	1c	100.6199	6	7	3	2c
57.322	17	0	6	0c	101.5973	3	1	5	2c
57.9932	30	3	3	0c	105.607	2	6	0	4c
60.5008	18	1	1	3c	106.2364	2	3	3	4c
64.1769	6	4	2	2c	106.8758	3	4	4	3c
64.5258	13	1	3	2c	108.0196	4	5	5	0c
67.0323	25	3	1	3c	108.3525	3	1	1	5c
67.2507	14	0	2	3c	110.9399	1	5	5	1c
67.5258	8	6	2	0c	112.9482	4	9	3	0c
68.366	1	0	4	0c	114.8648	9	0	6	0c
70.2966	19	6	0	2c	115.458	4	8	2	3c
70.4781	11	7	1	0c	115.8584	1	7	3	3c
70.9053	25	3	3	2c	117.0841	1	1	5	3c
71.463	5	0	4	1c	118.3484	3	7	1	4c
73.5263	13	7	1	1c	118.9958	5	5	3	4c
74.0627	2	5	3	1c	120.0989	2	8	4	1c
74.5392	11	2	4	1c	120.5489	2	5	5	2c
79.4698	14	4	2	3c	121.9303	5	9	1	3c
79.7078	9	6	2	2c	123.1197	6	6	4	3c
79.7874	2	1	3	3c	123.8511	3	3	5	3c
82.0086	4	1	1	4c	126.3936	7	9	3	2c
82.4354	2	7	1	2c	128.8357	7	8	0	4c
82.9543	7	5	3	2c	129.1171	2	1	3	5c
83.4807	11	4	4	1c	129.4005	3	11	1	1c
88.0861	2	0	2	4c	131.4476	2	7	5	1c
88.5895	1	8	2	0c	132.3609	5	2	6	2c

なお、PDF データの空間群の表記は  $Ccm2_1$  であったが、より多用される表記である  $Cmc2_1(36)$  に統一し、それに伴い  $a, b, c$  軸の定義を修正した。

### 第3節 LGSO( $x=0.7$ )単結晶における結晶軸同定

LGSO( $x=0.7$ )単結晶の結晶軸の同定を行うために、Fig4-3 のように X 線を照射し回折を行った。Fig.4-4(a),4-4(b)はそれぞれ、LGSO ( $x=0.7$ )単結晶の  $c$  軸方向、 $b$  軸方向における回折結果である。

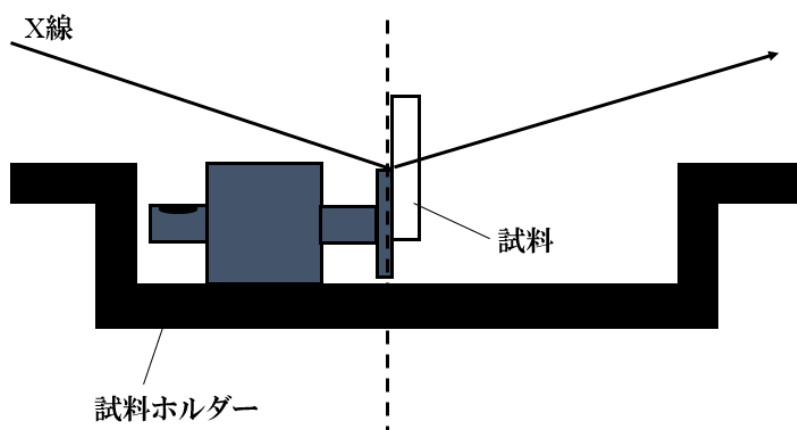


Fig. 4-3 結晶軸同定における X 線回折の模式図

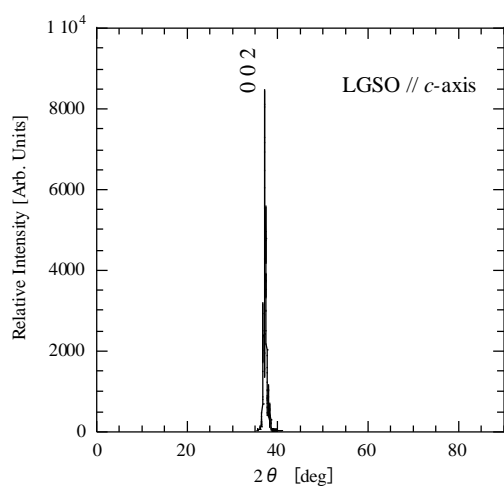


Fig. 4-4 (a)  $c$  軸方向の軸同定結果

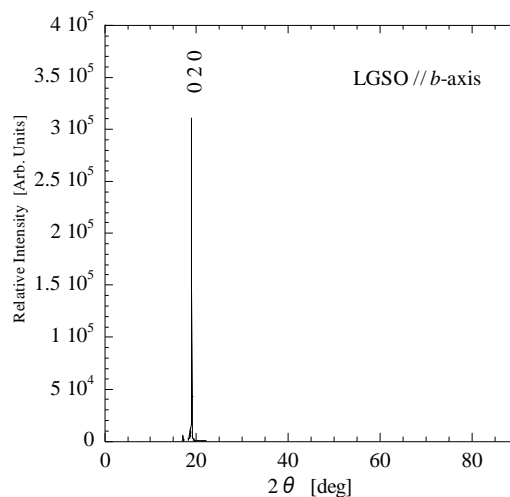


Fig. 4-4 (b)  $b$  軸方向の軸同定結果

観測された回折ピークはそれぞれ[002]面、[020]面を示し、各軸を同定することが出来た。

## 第5章 ラウエ写真法による結晶の評価及び EPMA による組成分析

### 第1節 ラウエ写真の撮影条件

作製された結晶の結晶性を評価し、結晶軸を決定するため反射ラウエ法によるラウエ写真を撮影した。Fig. 5-1 に反射ラウエ法の配置図、Table. 5-1 に撮影の条件を示す。

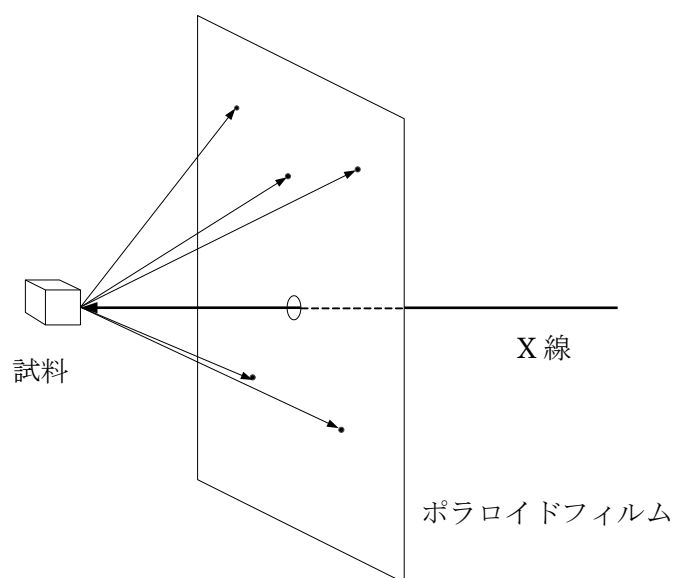


Fig. 5-1 ラウエ写真撮影配置

Table. 5-1 ラウエ写真撮影条件

装置	RIGAKU RINT2100/PC
管球	W
管電圧	40 kV
管電流	20 mA
カメラ定数	3 cm
露光時間	3 min
現像時間	1 min
フィルム	ポラロイド Polapan57

## 第2節 LGSO( $x=0.7$ )単結晶のラウエ写真

取り出した結晶の  $a$  軸方向から X 線を入射し、反射ラウエ法を用いたラウエ写真を撮影した。Fig. 5-2 に撮影した結果を示す。

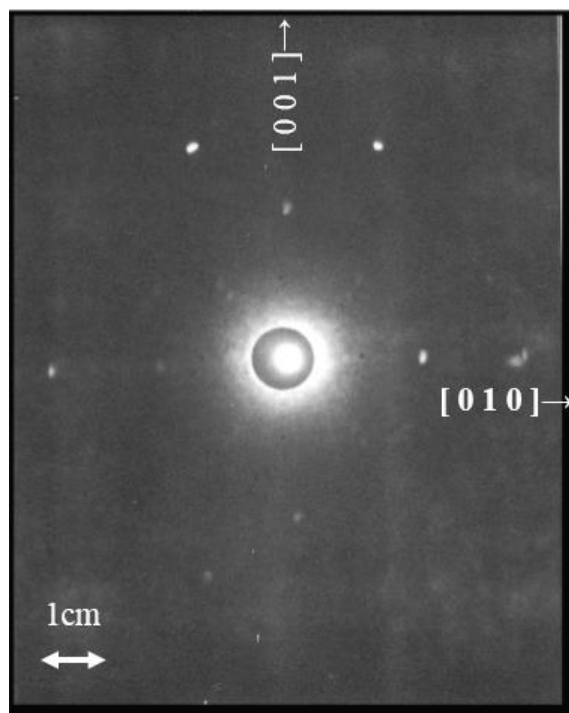


Fig. 5-2 LGSO ( $x=0.7$ )単結晶 のラウエ写真

ラウエ写真を撮影した結果、Fig. 5-2 に示すように割れていない鮮明なスポットであり、作製した結晶は単結晶であることが確認できた。また、このスポットは二回の回転対称性を持っており、結晶軸方向から見た写真であることが確認できた。写真の中の方向 $[001]$  , $[010]$ は前述した X 線回折の測定で決定した結晶軸方向である。

### 第3節 LGSO ( $x=0.7$ )単結晶のEPMAによる組成分析

本研究で育成した LGSO ( $x=0.7$ )単結晶の Si と Ge の含有率を調べるため、EPMA (島津製作所株式会社 EPMA-1610)を使用して ZAF 補正法<sup>(脚注)</sup>による定量分析をおこなった。

Table 5-3 は EPMA による Si と Ge の含有率の組成分析の結果である。

Table 5-3 EPMA による Si と Ge の含有率

	仕込み値[mol (%)]		分析結果[mol (%)]	
	Ge	Si	Ge	Si
LGSO ( $x=0.7$ )	70	30	69.1±0.9	30.9±0.9

Table 5-3 に示されているように、分析結果は仕込み値とよく一致しており単結晶は目標の組成で育成できた。

脚注：ZAF 補正法とは原子番号効果 Z、吸収効果 A、蛍光励起効果 F に補正をおこなう方法で、各元素に一つずつの標準試料があれば定量分析をおこなうことができる。

## 第6章 LGSO( $x=0.7$ )単結晶における電気伝導測定

### 第1節 真空蒸着法による電極の取り付け

本実験では作製した結晶のインピーダンスを測定するため、結晶軸に対して垂直に切断し、直方体形状に整えたのち、両端に電極を真空蒸着法により取り付けた (Fig 6-1 参照)。電極を取り付けるために使用した真空蒸着装置の概略図と仕様がそれぞれ Fig. 6-1 と Table 6-1 に示されている。本来、Li イオン導電体の電極材料としては可逆電極として働く金属 Li を用いるのが好ましい。しかし、金属リチウムの融点は 453.69 K と低いため 800 K 程度の高温領域でイオン伝導性を調べるには適当ではない。さらに、金属リチウムは化学的に不安定であり空気中では取り扱いが難しい。

そこで、本研究では空気中で安定であり、真空蒸着法で製膜が可能な金 (Au) を電極材料として採用した。

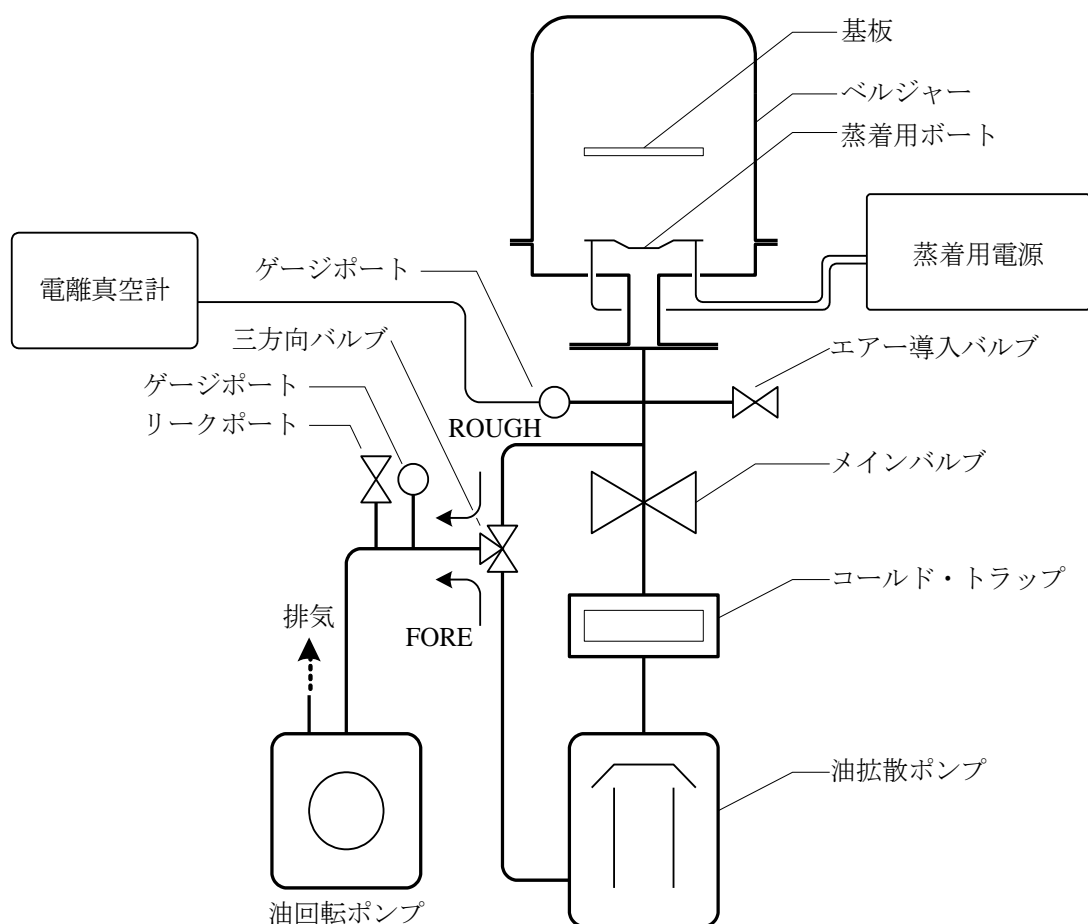


Fig. 6-1 真空蒸着装置 VPC-260F の概略図

Table 6-1 真空蒸着装置 VPC-260F の主な仕様

真空排気装置	
到達圧力	$1 \times 10^{-5}$ Torr ( $1.3 \times 10^{-3}$ Pa)
排気時間	$3 \times 10^{-5}$ Torr ( $4.0 \times 10^{-3}$ Pa) / 20 分以内
所要電気量	100 V 単相 50/60 Hz, 約 1.2 kW
蒸着用電源	
所要電気量	0~10 V, Max 150 A
	200 V 単相 50/60 Hz, 約 1.5 kW

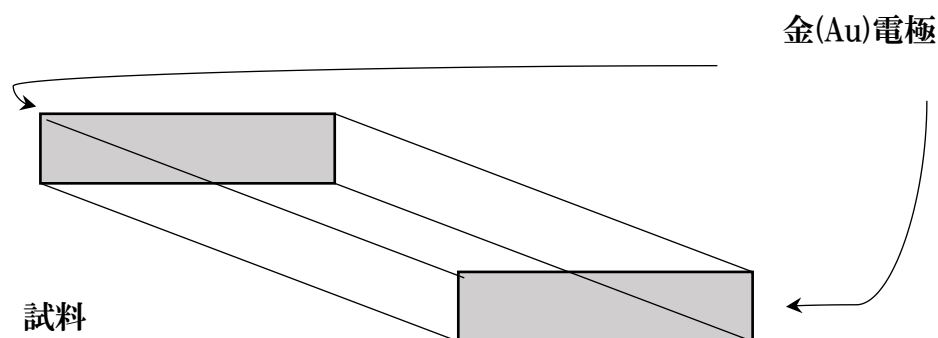


Fig. 6-2 インピーダンス測定試料の概観

## 第2節 インピーダンス測定の原理と方法

自動平衡ブリッジ法では、抵抗 $R$ に流れる電流とDUT（Device Under Test、被測定物）に流れる電流 $I$ が等しくなるように、即ちDUTの低電位側（Fig. 6-3  $L$ 端側）が常に仮想接地(電位=0)となるように、高ゲインアンプのゲインを自動的に調整される。Fig. 6-3の回路はオペアンプを使った反転増幅器の基本回路と同じで、負帰還的作用によって常に $L$ 点の電圧がゼロになるように動作する。また、交流の信号源によってDUT（インピーダンス： $Z_x$ ）に流れた電流 $I$ は全てが帰還抵抗 $R$ に流れ込む。その結果、 $Z_x$ にかかる電圧は信号源の電圧 $V_1$ と同じになり、増幅器の出力電圧 $V_2$ は試料を流れる電流 $I$ と帰還抵抗 $R$ の積 $V_2=RI$ になる。したがって、 $V_1$ と $V_2$ を検出してその比をとれば、

$$Z_x = \frac{V_1}{I} = \frac{V_1}{\left(\frac{V_2}{R}\right)} = R \frac{V_1}{V_2} \dots\dots\dots (6-1)$$

よりインピーダンス $Z_x$ が求まるというものである。すなわち、入力電圧を $V_1$ 、出力電圧を $V_2$ 、それぞれの位相角を $\theta_1$ 、 $\theta_2$ とすれば、

$$V_1 = |V_1| \angle \theta_1 = |V_1| e^{i\theta_1} = |V_1| (\cos \theta_1 + i \sin \theta_1) \dots\dots\dots (6-2)$$

$$V_2 = |V_2| \angle \theta_2 = |V_2| e^{i\theta_2} = |V_2| (\cos \theta_2 + i \sin \theta_2) \dots\dots\dots (6-3)$$

であるから、

$$Z_x = R \frac{V_1}{V_2} \left( \frac{e^{i\theta_1}}{e^{i\theta_2}} \right) = R \frac{|V_1|}{|V_2|} e^{i(\theta_1 - \theta_2)} = R \frac{|V_1|}{|V_2|} (\cos(\theta_1 - \theta_2) + i \sin(\theta_1 - \theta_2)) \dots\dots\dots (6-4)$$

を得る。

自動平衡ブリッジ法は一台でLF帯からHF帯まで（20 Hz～110 MHz）の広い周波数をカバーでき、インピーダンス測定範囲が広く、測定確度が良いという特徴がある。[11][12]

Fig. 6-4 にインピーダンス測定装置の概略図を示す。自作のテストフィクスチャ（設計：古澤准教授、製作：東北大学・(旧)科学計測研究所）を無誘導巻のカンタル電気炉に挿入し、HP4194A に同軸ケーブル（特性インピーダンス 50Ω）を介して接続する。試料の直上にはアルメル・クロメル熱電対が取り付けられ、その熱起電力をアジレント社のデジタルマルチメーター 31440A により読み取る。

HP4194A 及び、31440A は GP-IB<sup>注1)</sup>インターフェイスによって、パーソナルコンピュータ PC-9821V13 と接続され、制御、データ処理がなされている。制御プログラムは、古澤准教授による IANAZ を用いた。

- 【1】 GP-IB とは、計測機器相互の入出力系統を国際的に統一した、計測器用インターフェイスの国際規格であり、IEEE 488 または HP-IB (Hewlett-Packard Instrument Bus)とも呼ばれている。GP-IB 規格のケーブルで複数の計測器を接続することで、任意の測定システム構築が可能となる。



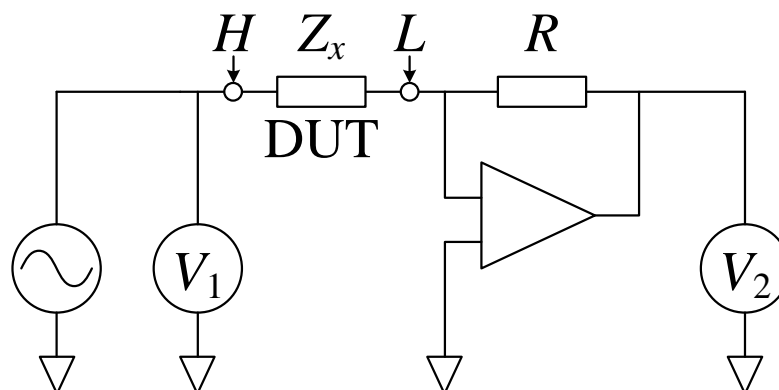


Fig.6-3 自動平衡ブリッジ法の基本構成

インピーダンス測定には HP4194A Impedance／Gain-Phase Analyzer(Hewlett Packard 社)を使用した。測定配置図を Fig.6-4 に示す。

また、真空蒸着によって金を試料の両端に付け、測定用の電極とした。

Fig.6-4 中の SAMPLE に設置したサンプルホルダーに試料を取り付け、Impedance/Gain Phase Analyzer に接続して測定を行った。加熱は自作の電気炉で行い、温度のモニターは test fixture 先端にアルメル・クロメル熱電対を取り付け、熱起電力をデジタルマルチメータ (Agilent 34410A) で測定する方法により行った。測定データを Computer で処理し、周波数ごとの抵抗率を求めた。雰囲気は窒素ガス中、周波数領域は 100Hz～10MHz とした。

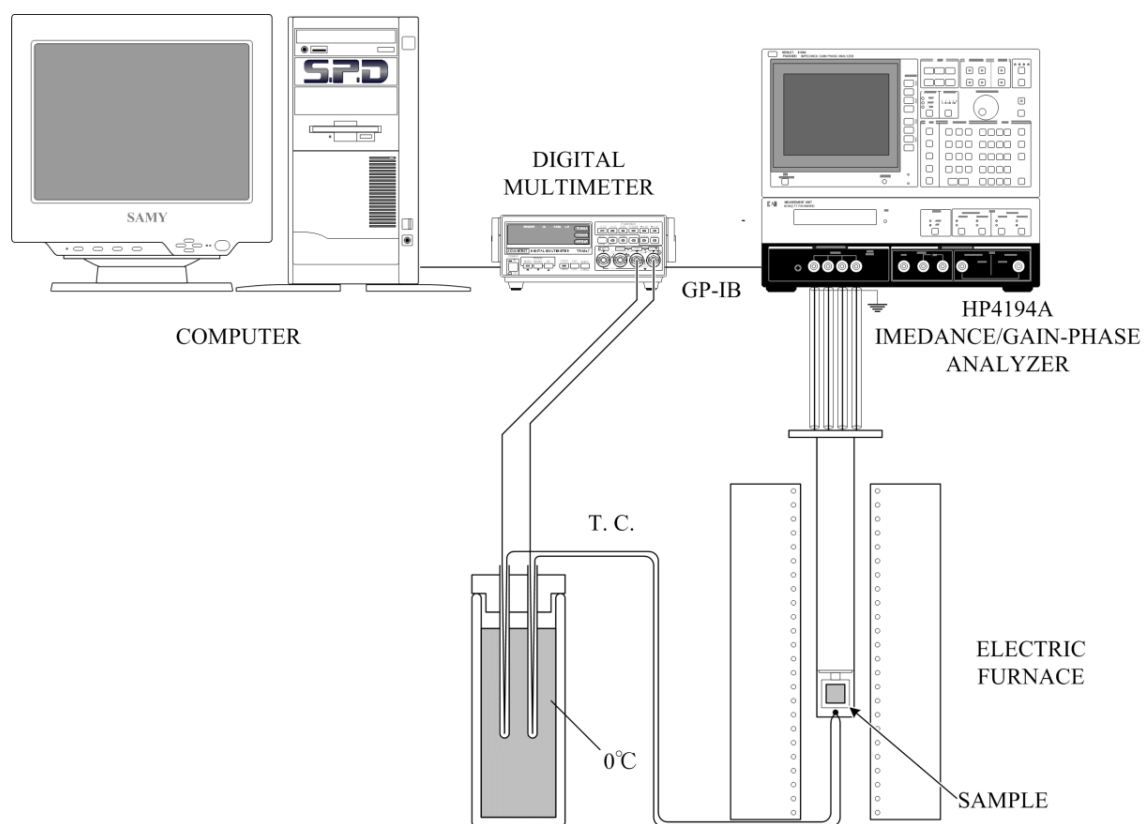


Fig.6-4 インピーダンス測定配置図

Table 6-2 交流インピーダンスの測定条件

測定周波数	100 Hz～10 MHz
測定温度	300～800 K
雰囲気	N <sub>2</sub> ガス中
電極	Au

### 第3節 LGSO( $x=0.7$ )単結晶におけるインピーダンス

Fig. 6-5 は LGSO ( $x=0.7$ )単結晶の  $a$  軸方向 650 K における、複素抵抗率の Cole-Cole プロットである。インピーダンスの円弧を Debye の経験則

$$\hat{Z}(\omega) = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{1 + (i\omega\tau)^{\beta}} \quad \dots \dots \dots (6-5)$$

でフィッティングし、直流抵抗率を求め、その逆数から電気伝導度を求めた。

ここで  $Z_0$  は直流抵抗率、 $Z_{\infty}$  は高周波の極限における抵抗率、 $\omega$  は角周波数、 $\tau$  は緩和時間、 $\beta$  は緩和時間の分布に相当するパラメータである。

本測定試料の場合、高周波領域ではインピーダンスプロットは原点に近づくため、 $Z_{\infty}=0$  として fitting をおこなった。Fitting に用いたデータを●で示す。

例えば、 $a$  軸の 700 K では  $Z_0=1.52 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ 、 $\beta=0.852$  であった。 $Z_0$  の逆数から計算された直流電気伝導度  $\sigma_{\text{dc}}$  は  $\sigma_{\text{dc}}=6.6 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  であった。

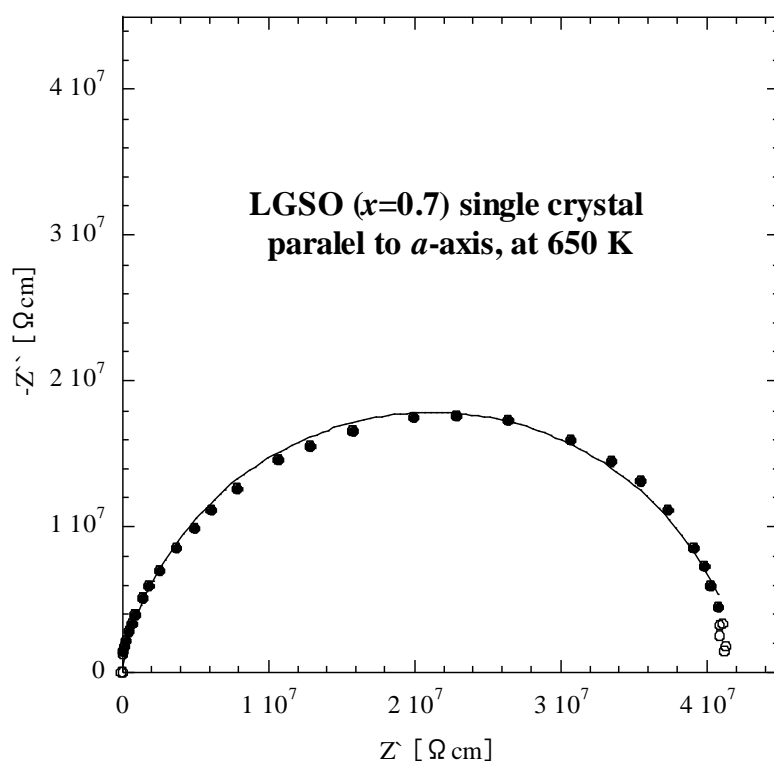


Fig.6-5 LGSO  $a$  軸方向の複素インピーダンス( $f=100\text{Hz} \sim 10\text{MHz}$ )の Cole-Cole Plot

測定した温度ごとに Cole-Cole プロットから直流電気伝導度を見積もることにより、直流電気伝導度の温度依存性を得た。Fig. 6-6-1～Fig. 6-6-3 は各軸方向における直流電気伝導度の温度依存性のアレニウスプロットである。

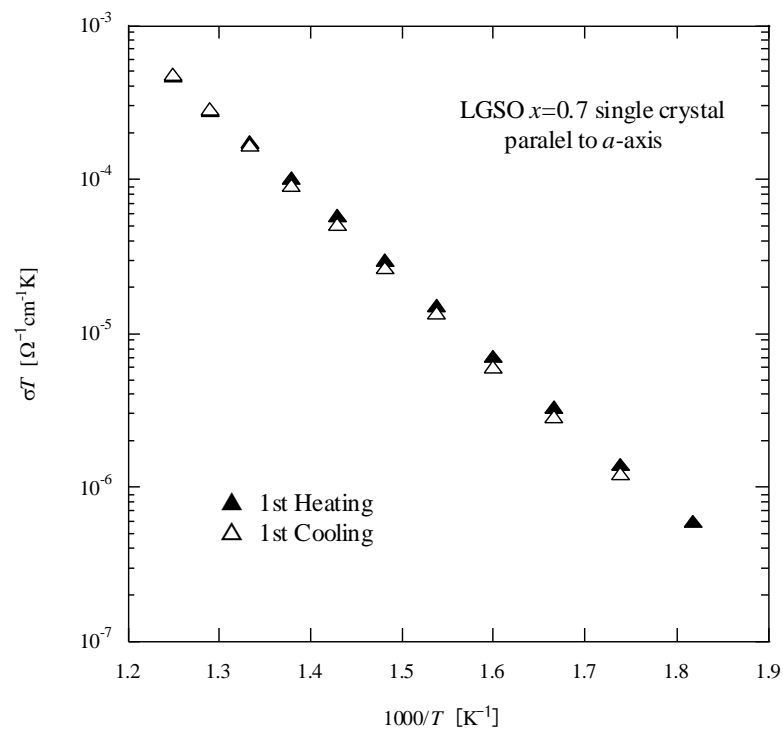


Fig.6-6-1 LGSO( $x=0.7$ )単結晶の  $a$  軸方向における直流電気伝導率の温度依存性

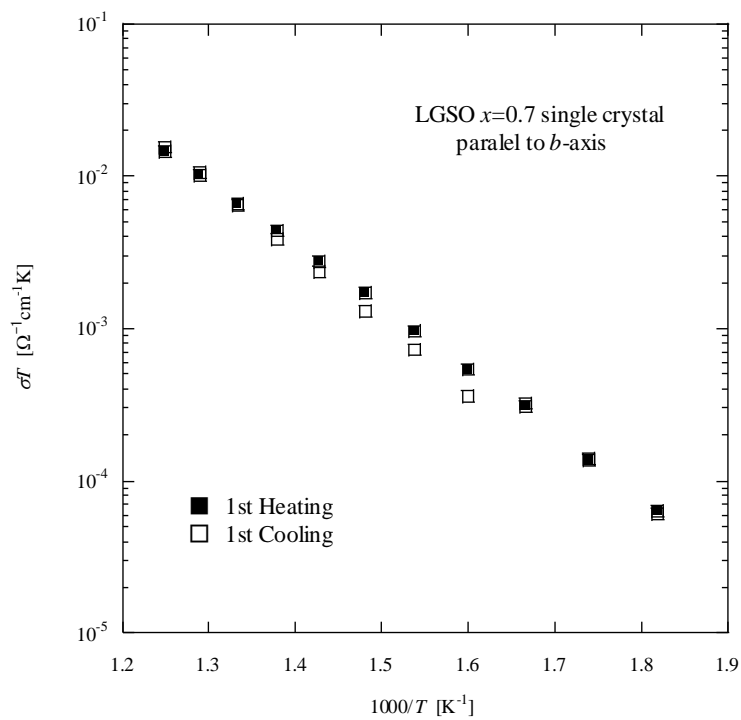


Fig.6-6-2 LGSO( $x=0.7$ )単結晶の  $b$  軸方向における直流電気伝導率の温度依存性

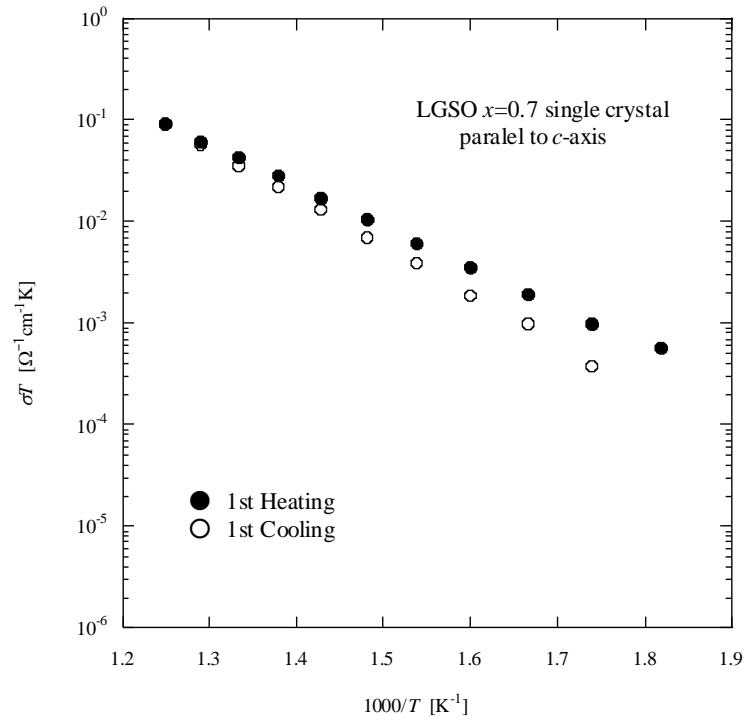


Fig.6-6-3 LGSO( $x=0.7$ )単結晶の  $c$  軸方向における直流電気伝導率の温度依存性

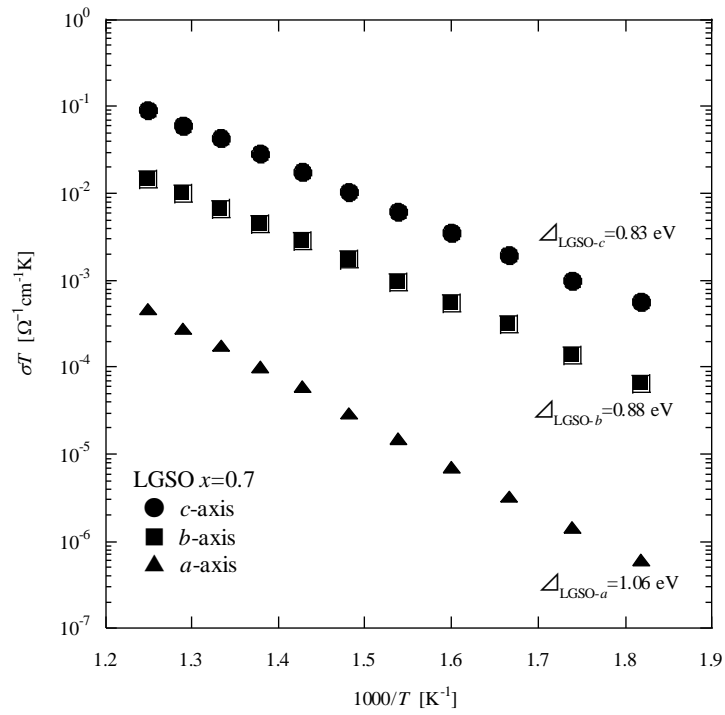


Fig.6-6-4 LGSO( $x=0.7$ )単結晶の直流電気伝導率の軸異方性  
(1<sup>st</sup> Heating)

単純な熱活性型の電気伝導の温度依存性は、

[illegible]

Fig.6-6-4 は  $a$  軸、 $b$  軸、 $c$  軸のアレニウスプロットをまとめたものである。図から分かるように、電気伝導度は  $c$  軸方向が最も高く、 $b$  軸は  $a$  軸と比べて数十倍から 2 桁程度大きく、 $c$  軸は  $a$  軸と比べて約 2~3 桁程度大きくになっていることが確認でき、結晶軸方向でイオン伝導に異方性があることがわかった。

[illegible]

と定義し、Fig.6-6-4 より異方性の平均値を算出した。ここで、 $\sigma_b$ 、 $\sigma_c$ はそれぞれ  $b$  軸方向及び  $c$  軸方向のイオン伝導度である。Table 6-3 は LGSO( $x=0.7$ )単結晶のイオン伝導度の異方性を示したものである。

	550~800 K
$\sigma_b / \sigma_a$	37
$\sigma_c / \sigma_a$	234

$\Delta_a$	$1.09 \pm 0.04$ [eV]
$\Delta_b$	$0.89 \pm 0.02$ [eV]
$\Delta_c$	$0.85 \pm 0.06$ [eV]

Table 6-4 に示したように、LGSO( $x=0.7$ )単結晶では  $c$  軸方向の活性化エネルギーが最も小さく、 $a$  軸方向の活性化エネルギーが最も高いことが確認された。

#### 第 4 節 LGSO( $x=0.7$ )単結晶の電気伝導率と活性化エネルギー

これまで LGSO( $x=0.7$ )単結晶の電気伝導率と活性化エネルギーに関する知見が得られていなかった。そこで今回得られた LGSO( $x=0.7$ )単結晶と、これまでに得られた LGSO 単結晶の電気伝導率と活性化エネルギーを算出し Fig.6-7, Fig.6-8 に示した。Fig.6-7 では、 $x=0.8$  付近までは Ge の含有率に対する、電気伝導率の大きな変化がないことがわかった。また Fig.6-8 においては、 $c$  軸方向の活性化エネルギーは最も高い値を示し、Ge の置換量に対して増加する傾向があることがわかった。

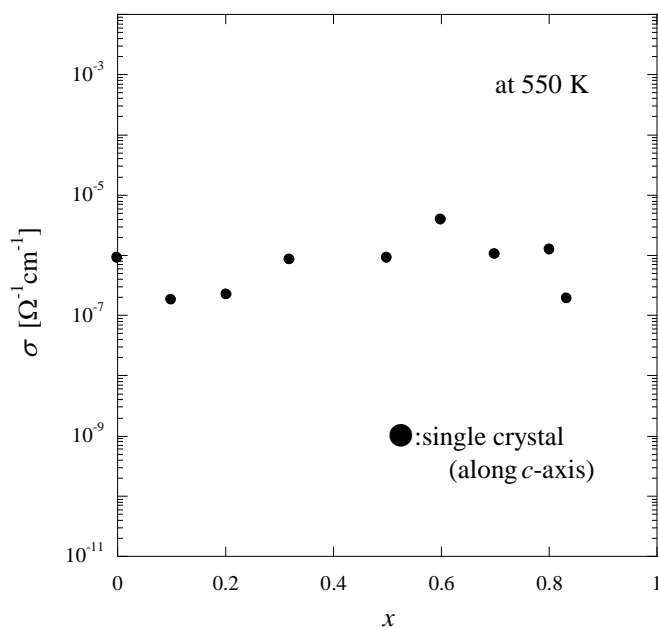


Fig. 6-7 LGSO 単結晶の 550 K における電気伝導率

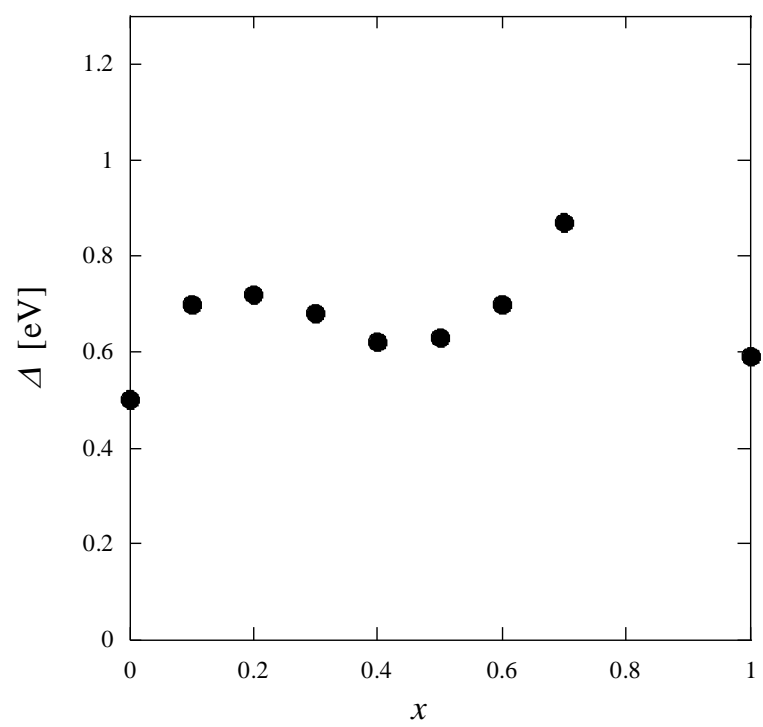


Fig.6-8 LGSO 単結晶の  $c$  軸方向における活性化エネルギー



## 第5節 Jump relaxation model による低周波数領域の解析

### Jump relaxation model

イオン導電体において、各々の伝導イオンは周囲の伝導イオンとの Coulomb 相互作用によるポテンシャル (Cage-effect potential) を受ける。Fig. 6-9(a)中の放物線 (青色点線) はこれを模式的に示したものである。また、伝導イオンは結晶のフレームワークとの相互作用下であり、結晶構造によって決定される周期的なポテンシャルを受ける。Fig. 6-9(a)中の正弦曲線 (赤色実線) はこれを模式的に示したものである。したがって、結晶中の伝導イオンはこの 2 つのポテンシャルの重ね合わせたポテンシャル (Effective single-particle potential) 中の最小サイトを占有することになる (Fig. 6-9(b))。

伝導イオンは effective single-particle potential の底である A サイトから最隣接 B サイトに向かって熱活性化エネルギーの助けを借りて跳躍する。この最初の跳躍の後、伝導イオンの動きには 2 つのパターンが考えられる。

1 つは Fig. 6-10(a)で示すように、A サイトから B サイトに跳躍したイオンに対し、その Coulomb 相互作用により周囲のイオンが緩和することで、新たに B サイトが effective single-particle potential の底になる場合である。この移動は successful hop と呼ばれる。また、この緩和により B サイトの effective single-particle potential が下がることは hole digging と呼ばれている (Fig. 6-10(b))。

もう 1 つは Fig. 6-10(c)に示すように、緩和が完了し B サイトが effective single-particle potential の底になる前にイオンが再び A サイトに戻ってしまう場合である。この移動は backhop と呼ばれている (Fig. 6-10(d))。

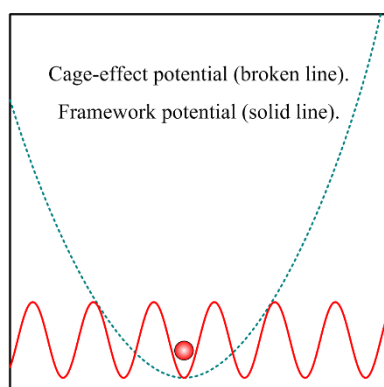


Fig. 6-9(a)

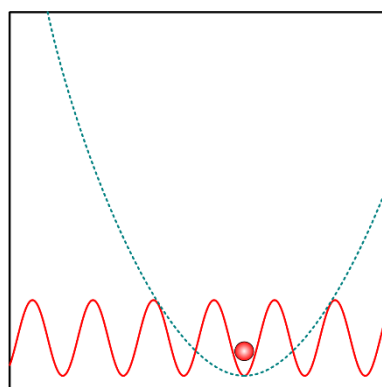


Fig.6-9(b)

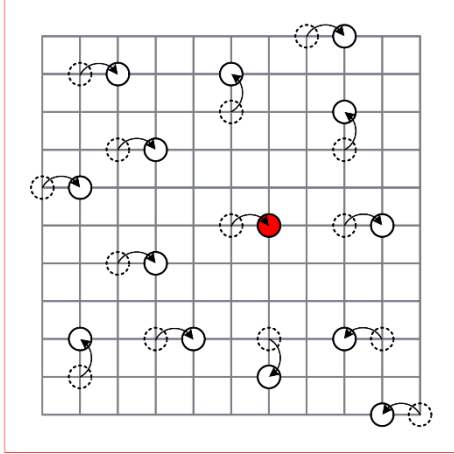


Fig. 6-10(a)

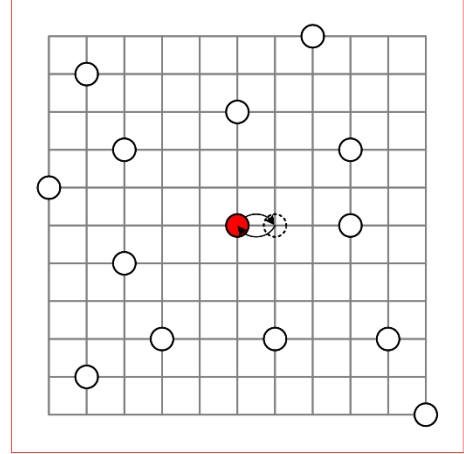


Fig. 6-10(c)

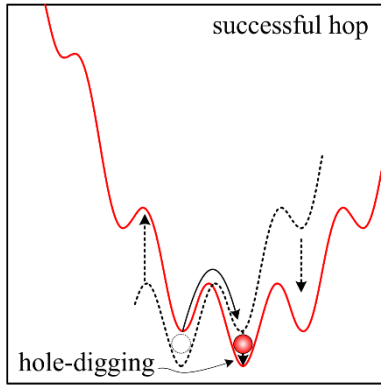


Fig. 6-10(b)

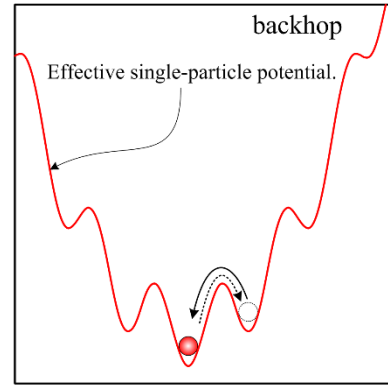


Fig. 6-10(d)

K. Funke らはこの考えをもとに **Jump relaxation model** を提案した[18]。詳細は Ref. 18 を参照されたい。K. Funke らの **Jump relaxation model** によると、電気伝導度の周波数依存性の低周波部分と高周波の分散領域を別々の直線で近似し、それぞれの直線の交点を与える周波数を  $f_c$  と定義し、縦軸を  $\log[\sigma'/\sigma_{dc} - 1]$ 、横軸を  $\log[f/f_c]$  としてプロットすると、そのプロットは1つの直線上に載る。その直線の傾き  $p$  は **normalised backhop rate** と **normalised hole-digging rate** の比

$$p = \frac{\text{normalised backhop rate}}{\text{normalised hole - digging rate}} \dots\dots\dots (6-9)$$

を与えるとされている。ここで **normalised backhop rate** とは **backhop** が起こる割合であり、**normalised hole-digging rate** とは **successful hop** が起こる割合である。

本研究ではこの **Jump relaxation model** による解析を行った。

## 第 6 節 LGSO( $x=0.7$ )単結晶における電気伝導度の周波数依存性

Fig. 6-11 は、Jump relaxation model による 700K における複素電気伝導度の実部の値  $\sigma'$  を周波数  $f$  の関数としてプロットしたものである。このイオンホッピングの挙動は以下の式で表される。

$$\sigma'(f)/\sigma_{dc} = 1 + \left( \frac{f}{f_c} \right)^p \dots\dots\dots (6-10)$$

ここで、 $\sigma_{dc}$  は直流電気伝導度、 $f_c$  は crossover 周波数を示す。電気伝導度の低周波部分と高周波の分散領域をそれぞれ直線で近似したところ、 $f_c$  はそれぞれ  $a$ -axis :  $f_c = 6.1 \times 10^3$  Hz、 $b$ -axis :  $f_c = 6.1 \times 10^3$  Hz、 $c$ -axis :  $f_c = 8.0 \times 10^3$  Hz となった。この値を用いて、縦軸を  $\log[\sigma'/\sigma_{dc} - 1]$ 、横軸を  $\log[f/f_c]$  としてプロットしたものが Fig. 6-12 に示されている。

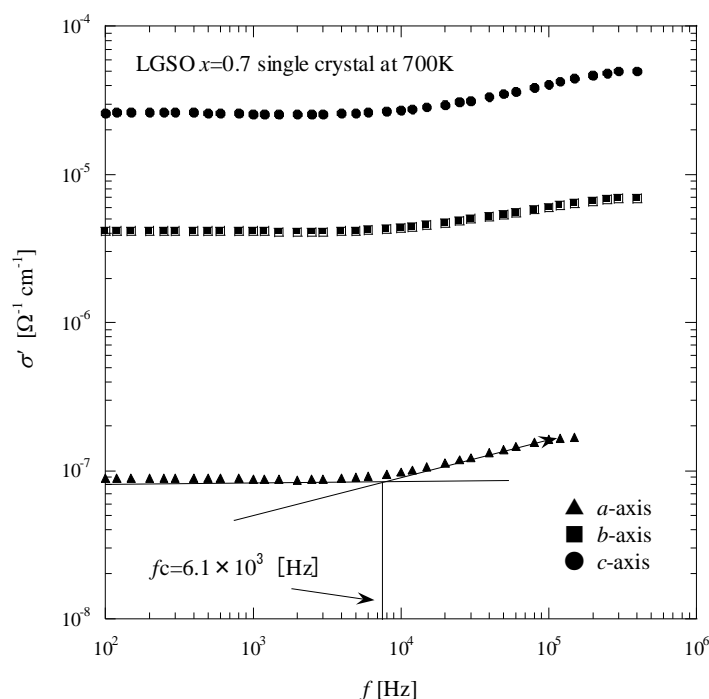


Fig. 6-11 700 K における LGSO( $x=0.7$ )の複素電気伝導度 $\sigma$ の周波数依存性

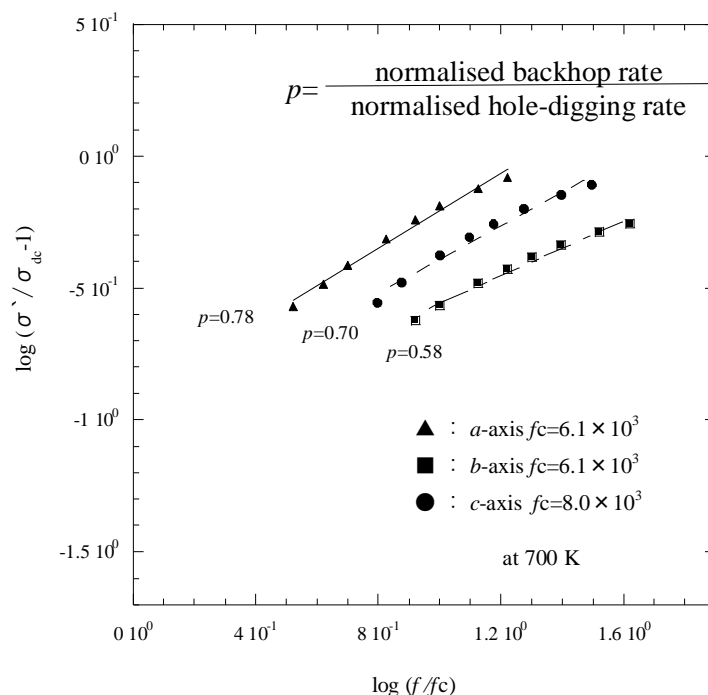


Fig. 6-12 LGSO( $x=0.7$ )の 700 K における縦軸  $\log[\sigma'/\sigma_{dc}-1]$ 、横軸  $\log[f/f_c]$  としてとったプロット

Fig. 6-12 に示されているようにプロットされたデータはほぼ 1 つの直線上に載っている (Fig. 6-12 内の直線)。この直線の傾きは作製したすべての試料において  $p = 1$  未満であった。これは **normalised hole-digging rate** の方が **normalised backhop rate** よりも大きいことを示している。すなわち、700 K では **successful hop** が優位であり長距離伝導が支配的であることを示している。言い換えれば、移動イオンの **hopping** に対して、その周囲のイオンが伝導イオン間の相互作用により再配列しやすい状態にあることを示している。

## 第7節 LGSO( $x=0.7$ )単結晶における Master curve による解析

複素電気伝導度の実部 $\sigma'$ は Roling らによる master curve の方法で解析することもできる。master curve とは縦軸を  $\log[\sigma' / \sigma_{dc}]$ 、横軸を  $\log[f / \sigma_{dc} T]$  としてプロットしたもので、同じイオン輸送特性を持つものは一つの master curve で重ねることができる[18-21]。詳細は Ref. 18-21 を参照されたい。

また Fig. 6-13-1~Fig.6-13-3 は、700 K における LGSO( $x=0.7$ )単結晶の直流電気伝導度 $\sigma_{dc}$ を用いた master curve を示したものである。

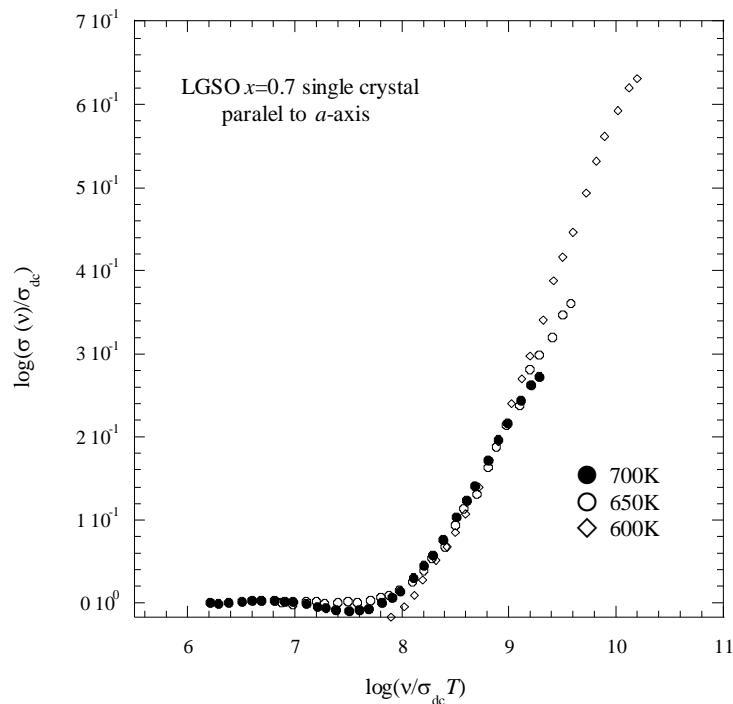


Fig.6-13-1 LGSO( $x=0.7$ )単結晶のいくつかの温度における master curve ( $a$ -axis)

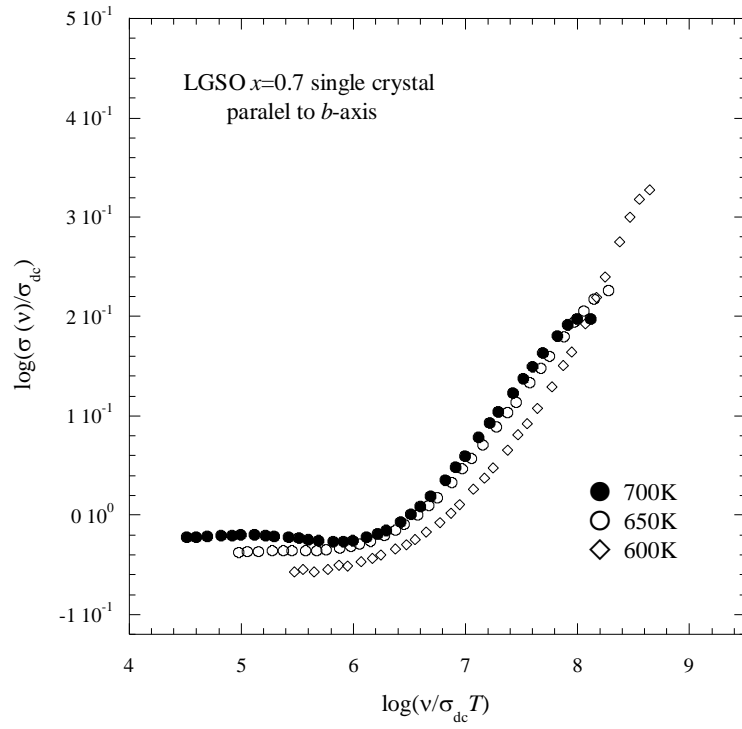


Fig.6-13-2 LGSO( $x=0.7$ )単結晶のいくつかの温度における master curve ( $b$ -axis)

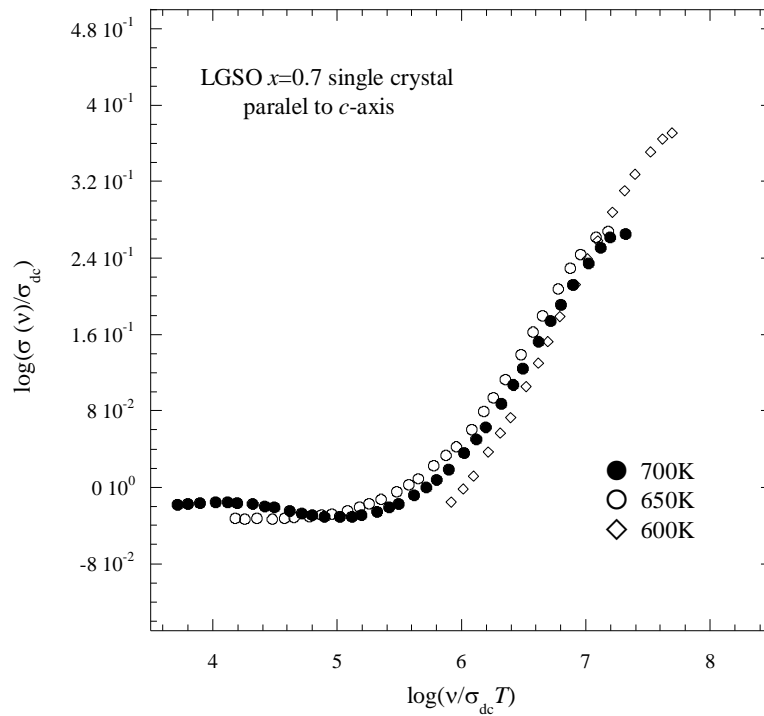


Fig.6-13-3 LGSO( $x=0.7$ )単結晶のいくつかの温度における master curve ( $c$ -axis)

Fig. 6-13-1～Fig. 6-13-3 に示したように、どの軸方向においても 600 K 以上では master curve がそれぞれ重なっていることがわかった。これは、温度変化によってイオン輸送特性が変化することはないことを示している。

また、Fig. 6-14 は 700 K における各軸の master curve を示す。このように  $a$ 、 $b$ 、 $c$  軸の master curve を同じ温度でプロットすると重ならないことから、軸方向によってはイオン輸送特性が違うことが示唆される。

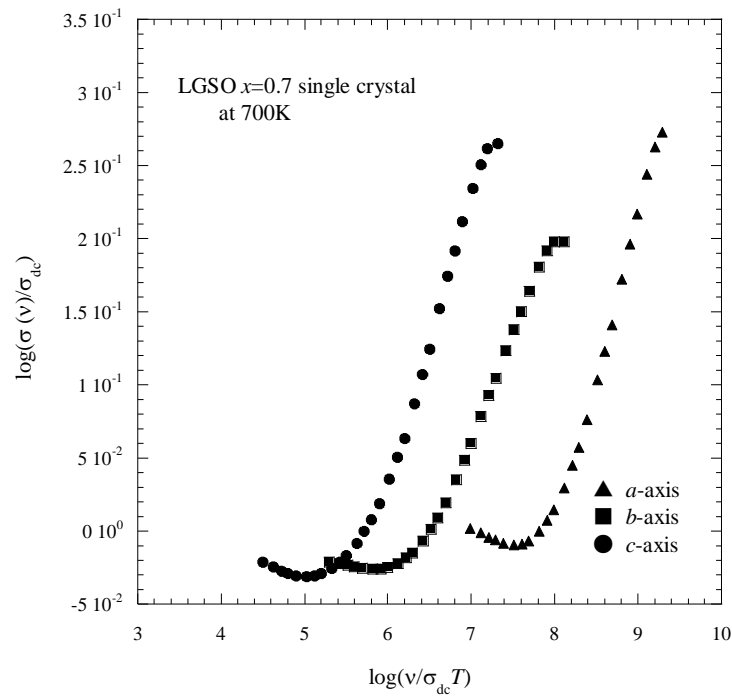


Fig.6-14 LGSO( $x=0.7$ )単結晶における master curve の軸依存性

## 第7章 総括

本研究の結果は以下のようにまとめられる。

- (1) 熔融法により、3 mm × 0.3 mm × 2 mm 程度の無色透明かつ良質な LGSO( $x=0.7$ )単結晶の育成に成功した。
- (2) イオン伝導に軸異方性があることがわかった。
- (3)  $c$  軸方向の活性化エネルギーは Ge 置換量に対して増加傾向にあることがわかった。
- (4) イオン伝導の軸異方性は結晶構造の立場から説明できると考えられる。
- (5) イオン輸送特性は結晶軸方向によって異なることが示唆された。



## 参考文献

- [1] 工藤徹一, 笛木和雄, 固体アイオニクス, 講談社, Japan(1986)
- [2] 金村聖志, 21 世紀のリチウム二次電池技術, シーエムシー出版, Japan(2002)
- [3] [http://www.toyota.co.jp/jpn/tech/environment/next\\_generation.html](http://www.toyota.co.jp/jpn/tech/environment/next_generation.html)
- [4] S. Furusawa and T. Kasahara, Crystal Growth of  $\text{Li}_2\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0.1-0.5$ ) and Ionic Conduction along the Crystal c-axis, submitted to Key Engineering Materials, (2012)
- [5] 社団法人日本化学会, 化学教育 14(4), (1966), pp. 420-422
- [6] H. Viillenklee und A. Wittmann, fiir Chemic 99, (1968) pp. 244-250
- [7] M. K. Brun, A. S. Bhalla, K. E. Spear, L. E. Cross and R. S. Berger, J. Crystal Growth 47(1979)335-340.
- [8] W. G. Wyckoff, Crystal Structures Vol. 4, (1968) pp. 312-313, 438-455
- [10] K. Funke and S. Brückner and C. Cramer and D. Wilmer, Dynamics of mobile ions in solid electrolytes – conductivity spectra and the concept of mismatch and relaxation, Journal of Non-Crystalline Solids, (2002)
- [11] 板垣 晶幸, 電気化学インピーダンス法, 丸善株式会社, (2008)
- [12] B. Roling, A. Happe, K. Funke, and M. D. Ingram, Physical Review Letters, 78 (1997) pp. 2160-2163.
- [13] B. Roling, Solid State Ionics, 105 (1998) pp. 185-193.
- [14] K. Funke, B. Roling, and M. Lange, Solid State Ionics, 105 (1998) pp. 195-208.
- [15] R. Belin, G. Taillades, A. Pradel, and M. Ribes, Solid State Ionics, 136-137 (2000) pp. 1025-1029.

## 謝辞

研究室に配属されて 2 年間、実験や研究方針の方針など終始指導して頂いた古澤伸一准教授に深く感謝致します。また、研究に関して貴重な助言を頂きました桜井浩教授、伊藤正久教授、星和志研究員に、実験に協力して下さった鈴木宏輔助教授に深く感謝致します。先生方には様々な面で助けて頂きました。本当にありがとうございました。

2 年間、皆様に迷惑をお掛けした事を深くお詫びし、また改めてお礼を申し上げます。

平成 30 年 1 月 19 日  
群馬大学大学院理工学府理工学専攻  
電子情報・数理教育プログラム  
古澤研究室所属  
佐々木 智規